

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

MARCELO FONSECA XAVIER

**REÚSO E MINIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA EM
INDÚSTRIAS QUÍMICAS UTILIZANDO A REGENERAÇÃO
DIFERENCIADA DE CONTAMINANTES**

**Florianópolis - SC
Agosto de 2009**

MARCELO FONSECA XAVIER

**REÚSO E MINIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA EM
INDÚSTRIAS QUÍMICAS UTILIZANDO A REGENERAÇÃO
DIFERENCIADA DE CONTAMINANTES**

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial exigido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora:

Prof^ª. Dr^ª. Selene Maria de Arruda
Guelli Ulson de Souza

Co-orientadores:

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de
Souza
Prof. Dr. Adriano da Silva

**Florianópolis – SC
Junho de 2009**

MARCELO FONSECA XAVIER

**REÚSO E MINIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA EM
INDÚSTRIAS QUÍMICAS UTILIZANDO A REGENERAÇÃO
DIFERENCIADA DE CONTAMINANTES**

Tese julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Florianópolis, ____de Agosto de 2009.

Prof^a. Dr^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza.
Orientadora

Prof. Luiz Roberto Prudêncio Júnior
Co-orientador

Prof. Dr. Adriano da Silva
Co-orientador

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza.
Orientadora

Prof. Luiz Roberto Prudêncio Júnior
Co-orientador

Prof. Dr. Adriano da Silva
Co-orientador

*Aos meus queridos pais Celso e Ozélia,
à minha amada esposa Mariana*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo durante o trabalho.

À minha esposa, pelo eterno companheirismo e carinho.

Aos meus orientadores, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Antônio Augusto Ulson de Souza e Adriano da Silva, pelo aprendizado, experiência e motivação que tanto contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todas as pessoas que de alguma forma me auxiliaram para a conclusão do doutorado.

À ANP, através do projeto MECPETRO – PRH 009, pela bolsa de estudos.

RESUMO

Atualmente existe uma grande demanda por ferramentas que permitam a análise de redes de água de uma maneira prática e objetiva. Nos cenários modernos as indústrias químicas, petroquímicas, têxteis e de papel e celulose consomem grandes quantidades de água e precisam fazê-lo de maneira cada vez mais racional, à medida que a água torna-se um recurso natural cada vez mais escasso. A metodologia do Diagrama de Fonte de Água (DFA) é uma alternativa flexível e dinâmica para gerar cenários viáveis para o gerenciamento das redes de água com redução do consumo de água. O DFA é utilizado com sucesso para orientar a busca de soluções que minimizem o consumo de água em problemas reais, viabilizando a utilização de reúso industrial, com ou sem processos regenerativos, mono ou multicontaminantes. O desenvolvimento de uma metodologia de otimização, que parta da solução apresentada pelo DFA e avance no sentido de verificar a qualidade da resposta obtida, deve trazer uma sistematização para avaliar condições operacionais complexas, onde mesmo a obtenção de uma solução viável para o problema já é um desafio. Neste trabalho é estudada a implementação do DFA em um processo de regeneração diferenciada, tratando de maneira objetiva e sistêmica a operação de um processo químico de interesse. São estudadas as possibilidades de máximo reúso de água e a regeneração diferenciada, visando minimizar a vazão de efluente a ser tratado e o custo global da rede. No estudo de caso 1 é verificado que o valor de mínima vazão regenerada relatada na literatura (77,05 t.h⁻¹) representa um custo de U\$ 693.705,49, valor 9,61% superior ao calculado com a utilização do DFA. Utilizando o software GAMS, foi possível obter uma redução de custo de 16,33%, com uma vazão de regeneração de 79,05 t.h⁻¹. No estudo de caso 2, a partir da solução proposta no nível de mínimo custo, têm-se uma elevação de custo de 19,4 % para uma redução de vazão regenerada de 2,7%. Nos resultados relatados é possível identificar claramente que, na maioria das situações de processo, deve haver uma conciliação entre os interesses de mínimo custo e mínima vazão de efluente a ser regenerada durante o dimensionamento e operação dos equipamentos.

Palavras-chave: Consumo de água; Regeneração de contaminantes; Indústria química.

ABSTRACT

Currently there is a great demand for tools that allow the analysis of water nets in a practical and objective way. In the modern scenes the chemical, petrochemical, textile and of paper and cellulose industries consume great amounts of water and need to make it in more rational form, because that the water becomes a scarcer natural resource. The methodology of the Water Source Diagram (WSD) is a flexible and dynamic alternative to generate viable scenes for the management of the water nets with reduction of the water consumption. The WSD is used successfully to guide the search for alternatives that minimize the water consumption in real problems, making possible the use of industrial reuse, with or without regenerative processes, with mono or multiple contaminants. The development of an optimization methodology, that begins with the solution presented for the WSD and advances in the direction to verify the quality of the solution, must bring a systematization to evaluate complex operational conditions, where the attainment of a viable solution for the problem already is a challenge. In this work the implementation of the WSD in a process of differentiated regeneration is studied, treating in objective and systemic way the operation of a chemical process of interest. The possibilities of maximum reuse of water and differentiated regeneration are studied aiming to minimize the total flow of wastewater being treated inside the treatment units and the global net cost. In the study of case 1 it is verified that the value of minimum outflow regenerated told in literature (77.05 t.h⁻¹) represents a cost of U\$ 693 705.49, value 9.61% superior to the one calculated using the WSD. Using software GAMS it was possible to get a cost reduction of 16.33%, with a regeneration wastewater flow of 79.05 t.h⁻¹. In the study of case 2, from the solution proposal in the level of minimum cost, it was obtained a rise of cost of 19.4% for a reduction of regenerated wastewater flow of 2.7%. Considering these results, it is possible to identify clearly that, in the majority of the process situations, must have conciliation between the interests of minimum cost and of minimum regeneration wastewater flow during the design and operation of the equipment.

Key Words: Water consumption; Contaminants regeneration; Chemical industries.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 – Processo químico sem a aplicação de técnicas de reúso...	57
Figura 3.2 – Processo químico com a aplicação de reúso direto	57
Figura 3.3 – Processo químico com a aplicação de regeneração com reúso	58
Figura 3.4 – Processo químico com aplicação de regeneração com reciclo	59
Figura 3.5 - Equipamento de transferência de massa. Fonte: Gomes (2002)	61
Figura 3.6 – Superestrutura da rede de distribuição de água.	61
Figura 3.7 - Representação do diagrama de fontes de água (passo 1) .	64
Figura 3.8 - Representação das operações no diagrama de fontes de água (passo 2).....	64
Figura 3.9 - Representação das operações no diagrama de fontes de água (passo 3).....	65
Figura 3.10 - Representação no diagrama de fontes de água das vazões consumidas (passo 4).....	66
Figura 3.11 - Rede de transferência de massa para o máximo reúso correspondente ao diagrama da Figura 3.10.....	66
Figura 3.12 – Representação do Diagrama de Fontes de Água para processos multicontaminantes com regeneração diferenciada (passo 2).....	72
Figura 3.13 – Identificação das unidades de processo que consomem apenas água da fonte primária (passo 3).....	73
Figura 3.14 – Representação das vazões de processo no Diagrama de Fontes de Água para processos multicontaminantes com regeneração diferenciada (passo 4)	73
Figura 3.15 – Fluxograma de processo representativo da implementação do passo 4 do DFA.....	74

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 – Superestrutura representativa do estudo de caso 1	76
Figura 4.2 – Implementação do passo 2 do DFA para o estudo de caso 1	81

Figura 4.3 – Implementação do passo 3 do DFA para o estudo de caso 1	82
Figura 4. 4 – Implementação do passo 4 do DFA para o estudo de caso 1	83
Figura 4.5 – Decisões de processo tomadas na implementação do DFA para o estudo de caso 1	84
Figura 4.6 - Implementação do passo 5 do DFA para o estudo de caso 1	86
Figura 4.7 - Diagrama de processo da solução proposta no DFA para o estudo de caso 1	86
Figura 4.8 - Implementação do passo 5 do DFA para o estudo de caso 1, usando a solução apresentada em Grossmann e Karuppiah (2006).....	88
Figura 4.9 - Diagrama de processo da solução proposta por Grossmann e Karuppiah (2006) para o estudo de caso 1	89
Figura 4. 10 – Superestrutura representativa do estudo de caso 2.	91
Figura 4.11 – Implementação do passo 2 do DFA para o estudo de caso 2	95
Figura 4.12 – Fluxograma de Processo do estudo de caso 2 (primeira atualização).....	96
Figura 4.13 – Implementação do passo 3 do DFA para o estudo de caso 2	97
Figura 4. 14 – Fluxograma para o cálculo da concentração de entrada na unidade de processo P3 do estudo de caso 2.....	98
Figura 4.15 – Implementação do passo 4 do DFA para o estudo de caso 2, primeira atualização.....	99
Figura 4.16 – Implementação do passo 5 do DFA para o estudo de caso 2, primeira atualização.....	100
Figura 4.17 – Implementação do passo 4 do DFA para o estudo de caso 2, segunda atualização	101
Figura 4.18 – Implementação do passo 5 do DFA para o estudo de caso 2, segunda atualização	103
Figura 4.19 – Fluxograma de processo com a solução proposta aplicando o DFA para o estudo de caso 2.....	103
Figura 4.20 – Fluxograma de processo com a solução proposta por Grossmann e Karuppiah (2006) no estudo de caso 2.....	105
Figura 4.21 – Fluxograma de processo (proposto a partir do DFA) no nível de mínimo custo para o estudo de caso 2	107
Figura 4.22 – Fluxograma de processo otimizado no estudo de caso 2 para mínima vazão regenerada	108
Figura 4.23 – Diagrama de processo estudado no caso 1	112

Figura 4.24 - Rede de transferência de massa, considerando o contaminante B como referência	112
Figura 4.25 – Rede de transferência de massa em estudo para o processo <i>end of pipe</i> no estudo de caso 1	115
Figura 4.26 - Rede de transferência de massa, considerando o contaminante B como referência, na regeneração <i>end of pipe</i> no estudo de caso 1.....	117
Figura 4.27 – Fluxograma do processo de regeneração diferenciada estudado no caso 1.....	118
Figura 4.28 - Rede de transferência de massa, considerando o contaminante B como referência, utilizando regeneração diferenciada com reciclo	118

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 - Classificação das tecnologias para tratamento de efluentes (DOERR <i>et al.</i> , 1998).....	51
Tabela 2.2 – Técnicas de tratamento e respectivas eficiências	53

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 – Simbologia adotada para a representação de estruturas de processos.....	62
Tabela 3.2 - Dados do problema exemplo (Wang e Smith, 1994).....	63

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 – Características dos estudos de caso	75
Tabela 4.2 – Dados de processo para o estudo de caso 1.....	78
Tabela 4.3 – Eficiências de remoção de contaminantes para os processos regenerativos propostos no estudo de caso 1	79
Tabela 4.4 – Coeficientes de custo associados ao investimento e à operação dos processos regenerativos propostos no estudo de caso 1	79
Tabela 4.5 – Cálculo da concentração máxima de saída e do valor da variação de concentração para as unidades de processo do estudo de caso 1	80
Tabela 4.6 – Cálculo das cargas de contaminantes no processo, no descarte e nos processos regenerativos para o estudo de caso 2.	80
Tabela 4.7 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes de processo do estudo de caso 1	87
Tabela 4.8 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes de processo do estudo de caso 1.	90
Tabela 4.9 – Dados de processo para o estudo de caso 2.....	93
Tabela 4.10 – Eficiências de remoção de contaminantes para os processos regenerativos propostos no estudo de caso 2	93
Tabela 4.11 – Coeficientes de custo associados ao investimento e à operação dos processos regenerativos propostos no estudo de caso 2	94

Tabela 4.12 – Cálculo da concentração máxima de saída e do valor da variação de concentração para as unidades de processo do estudo de caso 2	94
Tabela 4.13 – Cálculo das cargas de contaminantes nas unidades de processo, no descarte e nos processos regenerativos para o estudo de caso 2	94
Tabela 4.14 – Solução do problema de alocação das correntes regenerativas para o estudo de caso 2	102
Tabela 4.15 – Carga de contaminantes removida pelos processos regenerativos do problema de alocação das correntes para o estudo de caso 2.....	102
Tabela 4.16 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes de processo do estudo de caso 2, aplicando o DFA.....	104
Tabela 4.17 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes de processo do estudo de caso 2, aplicando PDG.....	106
Tabela 4.18 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes estudo de caso 2, minimizando o custo de processo.....	107
Tabela 4.19 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes de processo do estudo de caso 2, minimizando a vazão regenerada	109
Tabela 4. 20 - Dados das operações da rede de água do estudo de caso de uma refinaria de petróleo.....	110
Tabela 4.21 - Vazões requeridas pelas operações das redes de água sem reúso	111
Tabela 4.22 - Configuração da rede para a solução proposta no caso em estudo, na condição de máximo reúso.....	113
Tabela 4.23 - Dados de processos regenerativos da rede de água do estudo de caso de uma refinaria de petróleo.....	114
Tabela 4.24 - Configuração da rede para a solução obtida pelo DFA para a regeneração <i>end of pipe</i> no estudo de caso 1	116
Tabela 4.25 - Configuração da distribuição de água para a solução obtida na regeneração diferenciada dos contaminantes.	120
Tabela 4.26 - Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados da literatura.....	121
Tabela 4.27 - Comparação entre os custos obtidos neste trabalho e os resultados da literatura	122

SIMBOLOGIA

Símbolos:

D	Divisor de corrente
F	Fonte de água
M	Misturador de corrente
$máx$	Máximo
$mín$	Mínimo
P	Unidade de processo
R	Unidade regenerativa
W	Sumidouro de água (descarte)

Índices:

d	Índice de corrente que identifica o divisor
j	Índice de corrente que identifica o contaminante
m	Índice de corrente que identifica o misturador
p	Índice de corrente que identifica o processo
r	Índice de corrente que identifica o regenerador

Variáveis Contínuas:

C	Concentração
f	Vazão
Δm	Carga mássica de contaminante

Parâmetros:

AR	Fator de custo anualizado para o investimento em unidades regenerativas
CF	Custo da captação de água
C_j^F	Concentração do contaminante j na fonte de água
$C_{j,máx}^W$	Concentração máxima do contaminante j no descarte
$C_{j,máx}^{p,ent}$	Concentração máxima do contaminante j admissível na entrada do processo p

$C_{j,max}^{p,sai}$	Concentração máxima do contaminante j admissível na saída do processo p
CI^r	Coefficiente do custo de investimento no regenerador r
CO^r	Coefficiente do custo de operação do regenerador r
f^p	Vazão necessária para o processo p
H	Horas de operação da planta por ano
α	Expoente da função custo ($0 \leq \alpha \leq 1$)
Δm_j^p	Carga mássica de contaminante j gerada no processo p
ε_j^r	Eficiência de remoção do contaminante j para o regenerador r

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO.....	26
1.1 Objetivos e contribuições do presente trabalho	29
1.2 Estrutura do trabalho.....	30

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 O processo de produção mais limpa	31
2.2 Os principais usos industriais da água	33
2.3 O projeto de redes integradas em processos químicos	35
2.3.1 A definição das premissas básicas de processos químicos	37
2.3.2 A síntese de processos químicos.....	38
2.3.3 A análise de processos químicos.....	41
2.4 Principais técnicas para análise de redes de água	42
2.4.1 Procedimentos algorítmico-heurísticos.....	43
2.4.2 Procedimentos baseados em programação matemática	46
2.5 O projeto de unidades de regeneração	50
2.6 Processos de regeneração.....	53
2.6.1 A regeneração centralizada	53
2.6.2 A regeneração diferenciada.....	54
2.6.3 A regeneração total	54
2.6.4 A regeneração parcial	55

CAPÍTULO 3

A TÉCNICA DE MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES.....	56
3.1 Principais formas de reutilização de efluentes líquidos	56
3.2 A origem do diagrama de fontes de água.....	59
3.3 Metodologia do diagrama de fontes de água	62
3.3.1 Máximo reúso, monocontaminante, sem processos regenerativos	63
3.4 Regeneração diferenciada de processos multicontaminantes.....	67
3.4.1 Melhoria da solução apresentada no DFA	74

CAPÍTULO 4

RESULTADOS	75
4.1 O estudo de caso 1	75
4.1.1 A superestrutura do estudo de caso 1	76
4.1.2 Possibilidades para a função objetivo	76
4.1.3 Dados de processo.....	78
4.1.4 Implementação do DFA	80
4.1.5 Melhoria da solução do estudo de caso 1 utilizando o GAMS	88
4.2 Estudo de caso 2.....	90
4.2.1 A superestrutura do estudo de caso 2	90
4.2.2 Possibilidades para a função objetivo	91
4.2.3 Dados de processo.....	93
4.2.4 Implementação do DFA	95
4.3 Estudo de caso 3.....	109
4.3.1 Máximo reuso	111
4.3.2 Reuso com regeneração	114
4.3.3 Regeneração “End of pipe”	115
4.3.4 Regeneração interna ao processo	117
4.3.5 Conclusão do estudo de caso 3	123

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	124
------------------------------------	------------

REFERÊNCIAS.....	128
-------------------------	------------

ANEXOS.....	138
--------------------	------------

Anexo A – Exemplo de programação	139
--	-----

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente, para manter as necessidades básicas da população mundial como alimentação, saúde, trabalho, segurança e moradia, são consumidas grandes quantidades de recursos naturais e energia. Durante muito tempo, a nossa sociedade foi acostumada a consumir os recursos naturais como se estes fossem ilimitados, mas percebem-se atualmente vários efeitos negativos desta prática, como o acúmulo de gases do efeito estufa, o aquecimento global e o desequilíbrio climático que são atribuídos, entre outros fatores, ao desenvolvimento desorientado das nações.

A fonte de água doce em todo o mundo está sob pressão devido ao crescimento populacional e ao grande impulso ocorrido na escala de produtos e aplicações de origem agrícola e industrial. A demanda de água doce crescente está levando a um aumento no interesse sobre a qualidade de água e a uma geração de maior consciência tanto pública como local sobre o controle e a gestão do uso da água (TELES *et al.*, 2008).

Entre mares, rios, geleiras e porções subterrâneas, existem cerca de $1,39 \times 10^6 \text{ m}^3$ de água no planeta. Destes, é estimado que apenas 1% seja adequada para o consumo e de fácil acesso. O restante das reservas de água formam os oceanos e as geleiras, que podem representar uma solução caso a falta de água seja crônica no futuro, dependendo do seu uso no desenvolvimento de tecnologias que viabilizem o seu processamento e/ou transporte. Por esta razão, a Organização das Nações Unidas qualifica a água como sendo o petróleo do século XXI (QUEIROZ e PESSOA, 2003).

As indústrias de produtos químicos e petroquímicos, as indústrias têxteis e as indústrias de papel e celulose consomem grandes quantidades de água e há uma demanda crescente para minimizar este consumo porque os recursos naturais se tornam cada vez mais escassos. Também, a tendência de aumento do custo da água e do tratamento de efluentes, devido às limitações novas a respeito das descargas ao ambiente, conduziu à necessidade para minimizar o consumo de água industrial, favorecendo cada vez mais o desenvolvimento de metodologias novas para a otimização do uso destes recursos (OLIVER *et al.*, 2008, ULSON DE SOUZA *et al.*, 2009).

As corporações e seus investidores não estão em sua maioria

conscientes dos riscos relacionados com o consumo excessivo da água doce e das abordagens gerenciais disponíveis para redução do consumo. Contudo a escassez da água já levanta desafios sérios a muitas companhias e afetará muito mais dramaticamente as mesmas se as tendências atuais continuarem sendo consolidadas. Conseqüentemente, reduzir a geração de efluentes tem sido um dos grandes desafios que enfrentam as indústrias de processo (TELES *et al.*, 2008).

A população mundial, de uma forma geral, está tornando-se cada vez mais preocupada com o impacto das atividades sociais no ambiente e, conseqüentemente, sobre a sustentabilidade da vida para todos os seres vivos, pois existem diversas interconexões e interdependências dinâmicas dos seres humanos com todas as outras espécies.

A poluição é uma preocupação internacional relacionada com a saúde humana e que tem levado ao aumento na consciência ambiental em todos os segmentos sociais. Em nível industrial, a primeira tentativa de controlar a poluição dos recursos hídricos foi o uso dos tratamentos *end-of-pipe* (centralizados), em que todos os efluentes são agrupados e enviados para um sistema de tratamento de final. A prática produz correntes de efluentes que são mais difíceis de tratar, elevando o custo do tratamento; a associação com o alto consumo de água nos processos industriais exige a construção de grandes sistemas de tratamento, (GROSSMANN e KARUPPIAH, 2006, GOMES *et al.*, 2007, ALVARGÁEZ *et al.*, 2007, FARIA *et al.*, 2009).

Em linhas gerais, está claro que o atual modelo precisa ser revisado, atualizado e melhor gerenciado para que as ações propostas reflitam em um uso racional dos recursos naturais. Se os sistemas industriais, econômicos, políticos e sociais não forem capazes de trabalhar cada vez mais em harmonia com os sistemas ecológicos básicos e os sistemas complexos que os governam, será muito difícil no futuro garantir a sobrevivência humana no planeta.

Esta é uma das razões pelas quais as comunidades acadêmicas e científicas são incitadas a projetar processos mais limpos, trazendo soluções de eficiência ecológica que repercutam ecológica e economicamente, ao mesmo tempo, e que tenham conseqüentemente o potencial de contribuir para aumentar o nível atual de sustentabilidade da nossa sociedade.

Atualmente, há uma tendência forte para o uso de metodologias para controlar a poluição na fonte, particularmente focada no reúso e/ou reciclo de efluentes. A otimização de processos que incorpora em seu modelo matemático as características conceituais está transformando-se em uma alternativa promissora como tecnologia de integração do

processo. O uso destas metodologias diminui a quantidade de água usada em processos industriais, o que significa um custo mais baixo com a captação de água doce, tratamento de efluentes e a descarga, (FARIA *et al.*, 2009).

A partir dos anos 80, o reúso de água começou a tornar-se popular como um meio capaz de reduzir o consumo total de água. O conceito de reúso permite a utilização de um tratamento distribuído de efluentes, entre as várias correntes de processo que contém contaminantes, o que tem tido uma forte aceitação da comunidade, (BAGAJEWICZ, 2000).

O reúso da água e a redistribuição das correntes de água são fundamentais para o projeto ou operação de uma rede integrada de uso da água. Esta ação ajuda na redução do consumo de água doce no sistema e na minimização da quantidade de efluentes a serem tratados e dispostos no ambiente, contribuindo significativamente para a redução dos custos operacionais da rede de água, (KARUPPIAH e GROSSMANN, 2006).

Toda a prática operacional cujo objetivo principal seja a minimização da geração de efluentes exige uma mudança na forma de abordar o processo. Nas indústrias os maiores incentivos para esta mudança são a redução de custos obtidos pela eliminação de desperdícios, os incentivos fiscais associados ao ganho de sustentabilidade do processo, assim como a melhoria na imagem de companhia, (GOMES *et al.*, 2007).

As indústrias modernas enfrentam desafios para alcançar a redução na geração de efluentes e os padrões sustentáveis para a operação incorporando em seus projetos as soluções econômicas que abordam sistemas de segregação dos efluentes e as regenerações diferenciadas, que são os predicados importantes para permitir a máxima reutilização de água dentro de seus processos, (ALVA-ARGÁEZ *et al.*, 2007).

Existe conceitualmente ainda muita discussão sobre as vantagens e as desvantagens das soluções de descarga zero de efluentes líquidos com o objetivo último da utilização “ecológica” da água dentro das fábricas de tratamento. Num processo com descarga zero de efluentes, a água doce seria consumida apenas como água de reposição das perdas por evaporação ou transferência de umidade para o produto. (BAGAJEWICZ, 2000).

1.1 Objetivos e contribuições do presente trabalho

Neste contexto, este trabalho visa à melhoria do processo de busca pelas soluções viáveis para resolver o problema de utilização racional das correntes aquosas, gerando cenários a serem analisados como alternativas práticas e operacionais.

O objetivo principal deste trabalho é estudar alguns cenários de otimização global das indústrias químicas e obter uma solução que permita a redução do consumo de água nas transformações envolvidas, gerando economia de escala e condições ambientais menos agressivas com relação à exploração da água.

Este objetivo principal só poderá ser alcançado se for utilizada uma metodologia lógica de alocação dos recursos para a obtenção da melhor rede de distribuição de água possível.

O primeiro passo foi a formulação de um modelo matemático das operações envolvidas, aplicando os balanços de massa integrais para cada unidade operacional, unidade regenerativa, misturador e divisor de correntes que compõem a chamada superestrutura a ser resolvida.

O modelo matemático do processo também contemplou as restrições características, as especificações de vazão e as eficiências técnicas de cada processo, para garantir o menor consumo global de água.

Neste trabalho, o problema tratado é não linear, uma vez que as variáveis vazão e concentração aparecerão multiplicadas em vários balanços materiais (nos divisores, por exemplo).

Uma segunda etapa do processo de resolução é a síntese de uma rede integrada de operações que usam a água. Sistemáticamente, a aplicação da metodologia do Diagrama de Fontes de Água (DFA) pode ser utilizada para a geração de cenários viáveis para a operação industrial.

Este trabalho tem grande interesse em estudar as possibilidades de reutilização de água para as plantas químicas com regeneração diferenciada de processos com múltiplos contaminantes, apresentando uma proposta nova de utilização da metodologia de Diagramas de Fontes de Água (DFA). Para isto foi desenvolvida uma metodologia para representar este tipo de problema no diagrama de fontes de água e aplicar as restrições presentes no balanço material como forma de possibilitar a convergência da solução apresentada.

1.2 Estrutura do trabalho

A apresentação deste trabalho de Tese de Doutorado foi dividida em quatro capítulos. A estrutura básica, com um breve descritivo do conteúdo de cada capítulo, é apresentada a seguir.

Capítulo 1 – Introdução: Na introdução foi destacada a importância dos novos projetos de rede de distribuição da água para consumo e do projeto das adaptações a serem implementadas nas redes de água existentes para conciliar as expectativas dos cenários modernos, além de terem sido apresentados os objetivos e a relevância do trabalho.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica: A revisão bibliográfica aborda as práticas modernas de produção integradas com o conceito de redução de desperdícios e reutilização (produção mais limpa) como forma de garantir a sustentabilidade das operações químicas, discute brevemente os principais usos industriais da água e aborda as características inerentes ao projeto integrado de redes de água. Para auxiliar na etapa de análise do processo são revisadas as principais técnicas de programação matemática e algoritmos heurísticos usados atualmente e finalmente são discutidas as características de projeto das unidades de regeneração.

Capítulo 3 – A técnica de minimização de efluentes: neste capítulo são apresentados os passos que compõem a metodologia de solução proposta para o problema da síntese e análise de redes de água multicontaminantes com processos de regeneração diferenciada, utilizando o Diagrama de Fontes de Água.

Capítulo 4 – Resultados: A partir do estudo de casos relatados na literatura, é validada a metodologia proposta e discutida a qualidade da resposta obtida para os diferentes processos de regeneração diferenciada de redes multicontaminantes da indústria química.

Capítulo 5 – Conclusões e sugestões: são apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 6 – Referências: é apresentada a lista completa das referências consultadas e citadas ao longo do texto.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos referentes à racionalização do consumo de água e as principais estratégias para avaliar globalmente as redes de distribuição de água.

O conceito de produção mais limpa é uma abordagem para sistematizar o monitoramento e controle da geração dos resíduos industriais, pela identificação das principais fontes geradoras de desperdícios.

O entendimento sobre a importância da água para uso industrial e a identificação das principais indústrias e processos que manipulam grandes volumes de água permite verificar os horizontes e desafios referentes a uma possível limitação na disponibilidade de água.

O conceito de projeto integrado das redes de água em processos químicos surge como uma alternativa para viabilizar já em nível conceitual as novas alternativas com relação à gestão global dos recursos hídricos, tanto em nível urbano como industrial.

A discussão sobre as principais técnicas para a análise de redes de água permite a avaliação dos conceitos envolvidos para a resolução dos problemas de minimização do consumo de água e geração de efluentes nos processos químicos de interesse. Dois tipos de abordagem surgem com frequência: procedimentos algorítmico-heurísticos e programação matemática.

Ao final do capítulo são discutidos os principais fundamentos relativos ao projeto de unidades de regeneração.

2.1 O processo de produção mais limpa

Esforços significativos foram feitos em indústrias de processo químico para conseguir desenvolver práticas de fabricação sustentáveis, devido aos regulamentos ambientais que impõem restrições com relação a emissões aquosas e atmosféricas, refletindo a demanda social por uma melhor qualidade de vida, assim como a manutenção da concorrência forte no mercado, (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008).

A escassez prevista da água industrial para as próximas décadas e os regulamentos ambientais cada vez mais rigorosos para o descarte de efluentes exigirão uma utilização mais eficiente e responsável da água

na indústria. (GROSSMANN e KARUPPIAH, 2006).

A redução do consumo de energia foi considerada como uma das atividades chave para reduzir emissões de gases de efeito estufa, enquanto a minimização da entrada de água e da geração de efluentes da fabricação é a ação preferida para conservar os ecossistemas aquáticos, (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008).

A deterioração dos recursos hídricos atraiu a atenção mundial pelos altos índices de desperdício de água em todos os setores da sociedade, e conduziu a uma escassez crescente de nascentes de água de boa qualidade. Assim, as indústrias têm procurado as alternativas que minimizem o impacto causado pelo uso deste recurso natural, (FARIA *et al.*, 2009).

Vários estudos acadêmicos e industriais foram realizados para responder a esta necessidade nas últimas três décadas, e as técnicas da integração do processo foram aplicadas com sucesso para minimizar consumos da água e de energia, (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008).

Mais recentemente, foram desenvolvidas várias políticas da redução dos efluentes líquidos da indústria que foram impulsionadas por custos elevados do tratamento e pela legislação, (KU-PINEDA e TAN, 2006). A legislação ambiental e os custos associados com o uso dos recursos hídricos têm representado fatores importantes que afetam a concorrência entre as indústrias, (FARIA *et al.*, 2009).

Existe ainda a necessidade de equilibrar todas as economias ecológicas conseguidas com o uso de minimização da água com o impacto ou o custo ecológico causado pela manufatura, a instalação e o uso de uma nova estrutura, (KU-PINEDA e TAN, 2006).

A produção mais limpa é um sistema estruturado de acompanhamento da produção que busca identificar as fontes potenciais de desperdício e reduzir gradativamente a geração de resíduos do processo.

A melhor forma de reduzir os impactos ambientais dos processos é a aplicação de técnicas de gestão de resíduos como a redução de desperdícios, a reutilização ou as técnicas de reciclo, (KU-PINEDA e TAN, 2006).

O Banco Asiático de Desenvolvimento reconhece que o uso da água por unidade produzida é uma medida importante para gestão de um processo químico que visa à produção mais limpa. Os benefícios globais da produção mais limpa podem ser avaliados ou medidos usando as técnicas de gerenciamento ambiental, (KU-PINEDA e TAN, 2006).

Uma das maneiras para determinar o custo ecológico é o Índice de Sustentabilidade do Processo desenvolvido por Krotscheck e

Narodoslawsky (1996) como um indicador de desempenho ecológico que pode ser agregado em uma única medida. O Índice de Sustentabilidade do Processo mede os impactos ambientais que se originam do uso dos recursos ou da geração de desperdícios ao longo do ciclo de vida, (KU-PINEDA e TAN, 2006).

Um dos fatores chave que governam hoje em dia o desenvolvimento sustentável é a proteção do meio ambiente. Sendo a água um dos recursos naturais mais importantes do nosso planeta, é imprescindível uma gestão eficiente, tanto das prioridades de consumo da água, do aumento das eficiências de utilização nos processos, como da redução de contaminantes presentes no descarte, (RELVAS *et al.*, 2008).

A redução da geração de efluente com as opções de reúso pode igualmente oferecer o benefício do controle da poluição e, conseqüentemente, ajudar na preservação do ambiente. As boas práticas de produção reduzem os riscos de a indústria receber penalidades ambientais, melhora a sua imagem pública e favorece a concessão e manutenção de certificações ambientais como a ISO-14000. Para que as estratégias de reúso sejam projetadas para assegurar os melhores usos e alocações de recursos e gerar eventualmente a redução de custos, as técnicas de otimização podem ser utilizadas com sucesso.

2.2 Os principais usos industriais da água

O uso racional da água em uma indústria química é de vital importância para o bom funcionamento do parque industrial, por envolver questões de qualidade, de segurança, de eficiência e/ou viabilidade econômica das operações. Para adequar as correntes de processo à necessidade de redução do consumo de água, é necessária a gestão adequada das possibilidades regenerativas e de reúso em uma planta química.

A operação ecologicamente correta (menor consumo de água da fonte) deve limitar o consumo de água primária àquelas operações ou processos que realmente necessitam de água com baixo nível de contaminantes. Dependendo do nível de exigência do processo ou da presença de contaminação da fonte de captação, mesmo a água primária pode necessitar ser previamente e/ou parcialmente regenerada, antes de servir como fonte de água para um processo industrial.

Quando o objetivo da otimização de uma rede de água é a minimização dos custos industriais, o nível ótimo de custo pode levar à

operação com maiores volumes de efluente tratado. Esta situação pode ocorrer porque os custos para tratar diferentes contaminantes são bastante específicos.

Quando o interesse da otimização está em obter a menor vazão de efluente tratado, o ponto ótimo operacional na maioria das vezes vai estar afastado da linha ótima de mínimo custo.

A água é provavelmente a matéria-prima mais amplamente usada nas indústrias de processo e tem sido usada em quantidades abundantes para fabricação de produtos químicos, petroquímicos, em refinarias de petróleo, para fabricação de alimentos e bebidas, na indústria têxtil, na indústria de papel e celulose e para muitas finalidades múltiplas: agente de separação de materiais, como reagente, como utilidade para o aquecimento ou resfriamento, como agente de limpeza de equipamento, entre outros, (GROSSMANN e KARUPPIAH, 2006, TELES *et al.*, 2008).

A água e a energia são dois dos recursos mais essenciais para o funcionamento de plantas de processamento químico. A água é necessária não somente como um solvente em processos de transferência de massa, mas igualmente como meio de troca térmica comumente usado em trocadores de calor, (DONG *et al.*, 2008).

Na indústria química, a produção de água residuária transformou-se em um custo importante para ser levado em conta, uma vez que são gerados efluentes em diversas operações, tais como: o contato entre a água e os materiais do processo durante operações de transferência de massa, nas correntes de purga das utilidades do sistema, nas operações de limpeza de equipamentos ou mesmo como subproduto de uma reação química, (RELVAS, 2008).

Na indústria petroquímica, o consumo de água em uma refinaria típica é de aproximadamente 1 m³ de água para 1 m³ de petróleo processado. Durante o refino do petróleo as operações acabam gerando efluentes aquosos. Algumas destas operações ganham destaque, seja pela quantidade de efluente gerada ou por suas características inerentes. Entre as principais fontes, pode-se citar: purga da água de resfriamento, purga da caldeira, *strippers*, drenagem das dessalgadoras, torres de destilação, sistemas de condensado, retrolavagem dos filtros de areia, drenagens de tanque, entre outras, (FARIA, 2004).

Qualquer que seja o uso pretendido para a água, por ser um excelente solvente, ela acaba incorporando diversos tipos de contaminadores em quantidades variadas. Nas indústrias químicas, a água pode ser usada para promover a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Assim, a água potável é considerada

extensamente como um agente de separação eficaz em operações de lavagem ou de separação (tais como a absorção e a extração), (DONG, 2008).

O descarte das correntes geradas em um processo químico em um corpo d'água pode causar problemas graves de poluição industrial. Todos estes processos têm sido revistos de uma maneira geral, o que levou a uma nova abordagem no sentido de estabelecer como prioridade a redução de consumo da fonte, tais como: a reutilização e a reciclagem.

As opções técnicas de minimização de rejeitos envolvem a substituição de reagentes por matérias-primas menos agressivas, a modificação do processo, introduzindo novas tecnologias e condições operacionais, a reciclagem de correntes de resíduos, a eliminação de desperdícios, com a possibilidade de tratamento na fonte e reúso dos efluentes tratados no próprio processo, a implantação de tratamentos distribuídos, assim como a escolha de métodos de descarte final que melhor explorem a capacidade dos corpos receptores, (GOMES, 2002).

Evidentemente, a complexidade combinatória decorrente deste acúmulo de opções requer instrumentos apropriados que possam auxiliar o processo de tomada de decisão e a concepção de soluções otimizadas. Cada uma das opções tecnológicas que se apresenta tem um comportamento próprio em termos dos seus resultados e custos, (GOMES, 2002).

2.3 O projeto de redes integradas em processos químicos

A análise integrada de processos químicos busca sistematicamente avaliar o processo global de uso da água, descrevendo as principais características das matérias primas, de cada operação unitária (processamento, regeneração e integração massa-energia), dos produtos e dos efluentes do processo.

Durante a análise de uma rede integrada de água, pode-se avaliar tecnicamente o desempenho de um processo químico em uma base quantitativa (o custo total da operação, o volume de recursos naturais usados no processamento, etc.) ou com relação a ganhos intangíveis (qualidade do produto, segurança da operação e satisfação da comunidade).

Nas últimas décadas, muitos processos avançados foram desenvolvidos para melhorar a eficiência da remoção de contaminantes e operação das estações de tratamento de efluentes, (RIVAS *et al.*, 2008).

Significativamente, a complexidade para a execução de um projeto de uma rede de tratamento de efluentes industriais está aumentando nos cenários modernos. Isto é verdade tanto pela variada oferta de tecnologia, como pela especificidade crescente no que diz respeito às tecnologias de regeneração de contaminantes e pelas sinergias de massa e energia geradas com as possibilidades de integração com o processo produtivo.

A expectativa de ter que simultaneamente satisfazer uma variedade de objetivos (tais como as exigências do efluente tratado, a segurança da operação, a ordem de valores dos custos de investimento e custos operacionais, etc.) igualmente aumentam a complexidade do problema, de tal forma que a seleção do projeto de planta mais apropriada é uma tarefa difícil, mesmo para projetistas experientes (RIVAS *et al.*, 2008).

A concorrência econômica em um mercado globalizado e a redução das margens de lucro para as *commodities* químicas levam à necessidade de integração dos processos que ocorrem dentro de toda a rede de produção de uma indústria. As utilidades de aquecimento e refrigeração e a água do processo são meios amplamente utilizados e que apresentam um contínuo aumento de preço. Desta forma, uma redução de seu uso é de grande importância. Isto pode ser conseguido pela integração do uso do calor e da água (JEZOWSKI *et al.*, 2007).

O processo de desenvolvimento de redes integradas de uso dos recursos naturais nos cenários modernos necessita cada vez mais da mistura de duas grandes áreas do processo de aprendizado e consolidação do conhecimento: a experiência adquirida ao longo do tempo e a criatividade para inovar.

Para resolver problemas de grande complexidade na indústria, é necessário ter a compreensão clara do processo e de suas condicionantes, envolver as pessoas que têm o conhecimento prático da atividade, aplicar as técnicas adequadas para resolução da modelagem de processo e desenvolver as ações para operacionalizar e atingir os resultados propostos no planejamento estratégico.

As melhores ferramentas para auxílio à tomada de decisão são aquelas que avaliam os cenários de forma integrada, facilitam a comunicação da equipe pela aplicação de critérios claros de alocação dos recursos, auxiliam no desenvolvimento do conhecimento da operação, propiciam uma rápida análise da qualidade da resposta obtida e que sejam flexíveis o bastante para possibilitar o estudo das situações/alternativas de processo mais freqüentemente encontradas em uma rede integrada.

Existe uma lacuna aparente dos métodos para sistematicamente selecionar e analisar alternativas de projeto com uma aproximação global do sistema. Tal abordagem consideraria o tratamento de efluentes, o reciclo da água tratada e da distribuição de água doce simultaneamente. O conceito das redes de transferência de massa pode ser atribuído como a primeira abordagem sistemática ao problema, (ALVA-ARGÁEZ *et al.*, 2007).

2.3.1 A definição das premissas básicas de processos químicos

Todo o projeto de uma rede de utilização de água deve estar baseado em premissas de projeto que estabeleçam os principais objetivos a serem atingidos para alcançar as metas e fornecer os limites técnicos e econômicos da operação que permitam selecionar os equipamentos que viabilizarão a operação da unidade.

Todo projeto de rede deve ser avaliado em dois estágios: (RELVAS *et al.*, 2008)

Primeiramente é feita a escolha dos objetivos operacionais;

O projeto da rede de transferência de massa é representado na forma de um diagrama de processo, a ser usado tanto para síntese como para análise da rede.

Os objetivos operacionais devem ser definidos em termos técnicos. Os objetivos são definidos para atender às demandas geradas por novas legislações, pela gestão de resíduos como prática de produção mais limpa, pela melhoria contínua a ser evidenciada pela empresa como requisito das normas ISO, pela busca sistemática de redução de custos e pela geração de diferenciais competitivos.

Exemplos claros desta diversidade surgem do estudo de alguns processos em batelada. As companhias químicas enfrentam atualmente diferentes problemas relativos às mudanças do mercado global. Na especialidade química e farmacêutica, os clientes exigem quantidades menores do produto, tempos de entrega menores e produção por encomenda, (MOSAT *et al.*, 2008).

Algumas das tarefas que são estreitamente relacionadas aos problemas industriais do processamento em batelada podem ser resolvidas com a ajuda de técnicas de otimização e o uso de tais métodos permite uma seleção mais rápida das capacidades de produção, da seleção da linha de produção a ser usada para o dado produto, da tomada de decisão, de todo o planejamento e da avaliação técnica relativos à planta e ao processo, (MOSAT *et al.*, 2008).

Para auxiliar na definição dos objetivos de minimização de água e descarte de efluentes em um processo, podem ser usadas técnicas de otimização, como os algoritmos-heurísticos. Uma vez definidos os objetivos de vazão de captação e descarte ótimos, estes parâmetros podem ser usados então como metas para a etapa de síntese e análise do projeto da Rede de Transferência de Massa (RTM), (RELVAS *et al.*, 2008).

A complexidade associada com o planejamento de esquemas de reúso da água é, conseqüentemente, alta devido a um número muito grande de combinações de projeto possíveis, e estabelece a necessidade para o uso de ferramentas de auxílio à tomada de decisão para ajudar na seleção das melhores alternativas de processo com potencial para implementação, (JOKSIMOVIC *et al.*, 2008).

O desenvolvimento de uma ferramenta de síntese de redes de água deve abordar a otimização integrada da estrutura de tratamento e os aspectos da distribuição da água para reúso e a seleção dos utilizadores finais, e possibilitar uma orientação mais geral para desenvolvimento dos princípios de projeto dos sistemas de reúso da água, (JOKSIMOVIC *et al.*, 2008).

2.3.2 A síntese de processos químicos

Os projetos de regeneração de água incluem tipicamente a construção de novos sistemas ou melhoramentos dos sistemas de tratamento, para tratar o efluente ao nível de qualidade exigido, e a construção de sistemas de distribuição para a água regenerada, (JOKSIMOVIC *et al.*, 2008).

A síntese de processos químicos é a etapa criativa do desenvolvimento de alternativas viáveis para a obtenção de uma estrutura que represente os equipamentos das operações de processo que usam a água e das unidades regenerativas que tratam os efluentes para reúso, reciclo e/ou descarte.

Os esforços recentes apontam o avanço do projeto sistemático de uma rede de reúso/reciclo de material, para a conservação dos recursos naturais, como a área mais ativa da síntese de redes de água, (FOO, 2008).

Em um sistema de reúso de água, é provável ter muitas opções possíveis do projeto, como: o tipo e o grau de tratamento desejado, o número e a posição das estações de tratamento, o número e a posição das bombas/estações de bombeamento, o número, o tamanho e a posição

dos tanques de armazenamento, a disposição e o tamanho da rede de tubulações para distribuição, (JOKSIMOVIC *et al.*, 2008).

Embora na etapa de síntese possam ser indicadas as vazões recomendadas, os fluxos reais e as conexões de processo ainda não foram verificados pelos balanços de massa e energia com relação ao pleno atendimento às restrições de operação. Por conseqüência, não existe ainda na etapa de síntese de processos uma informação confiável sobre o custo total da estrutura que está sendo avaliada.

Estes elementos todos estão conectados, fornecendo interações múltiplas e um número muito grande de combinações do projeto, mesmo para sistemas aparentemente pequenos, (JOKSIMOVIC *et al.*, 2008).

Adicionalmente, a existência de grande número de potenciais destinatários finais da água regenerada força a uma seleção rigorosa para o fornecimento de água, o que complica mais a tomada de decisão, (JOKSIMOVIC *et al.*, 2008).

Em cada proposta de síntese de processos, são indicadas as condições operacionais limitantes existentes para o funcionamento adequado dos equipamentos e são detalhadas as eficiências e demais parâmetros que definem a viabilidade técnica da proposta, ao nível de projeto.

No passado, como havia disponibilidade de espaço para instalação de novas instalações de produção, havia um grande interesse em examinar o projeto ótimo de criação das plantas de múltiplos produtos ou de múltiplos propósitos em batelada, incluindo o problema do dimensionamento dos equipamentos. Hoje, principalmente na Europa, o problema da otimização da atualização de plantas de processamento por batelada já existentes tornou-se mais freqüente na última década, (MOSAT, 2008).

Tanto o desenvolvimento de um novo projeto, como a adaptação de um já existente para atender às solicitações modernas é sempre um grande desafio. O importante a ressaltar é que todos os projetos atuais devem nascer com a filosofia de produção mais limpa já integrada.

A integração do sistema de abastecimento de água é uma das tecnologias mais eficientes para minimizar simultaneamente o consumo de água doce e a geração de efluentes líquidos que devem ser descartados, (BAI *et al.*, 2007).

Excluindo-se a possibilidade de fazer grandes mudanças estruturais no processo de fabricação para reduzir a demanda inerente para a água em uma indústria e a sua geração de efluentes, há três abordagens que possibilitam a minimização de efluentes líquidos:

(GOMES *et al.*, 2007, WANG E SMITH, 1994).

- Reúso: o efluente de uma unidade é reusado diretamente em outra operação a jusante em que seu nível de contaminação precedente é aceitável, isto é, não interfere com o desempenho.
- Regeneração e reúso: o efluente é regenerado pela remoção parcial do contaminante e reutilizado então em outra operação.
- Regeneração com reciclo: o efluente é regenerado e então poderia ser usado na mesma operação que o gerou.

Um abastecimento de água com opções de regeneração (reúso com regeneração e/ou regeneração com reciclo) pode reduzir a demanda de água doce e a descarga de efluentes a valores menores do que aqueles conseguidos apenas com a utilização de reúso direto, uma vez que parte da massa (carga de contaminante) do sistema é removida pelas unidades regenerativas, (BAI *et al.*, 2007).

É importante distinguir entre reúso com regeneração e regeneração com reciclo, porque às vezes, o reciclo não pode ser utilizado em determinados processos devido à possibilidade de acúmulo dos contaminantes, o que pode gerar condições inseguras quando ultrapassados determinados limites técnicos. Por exemplo, em alguns casos, os traços de subprodutos da corrosão que permaneçam na corrente de reciclo podem contaminar catalisadores utilizados em um reator. Embora a regeneração com reciclo possa levar à descarga zero de efluentes, é preciso monitorar e estabelecer critérios técnicos claros que permitam a operação dentro dos níveis desejáveis de eficiência, custo e segurança.

De forma similar ao que ocorre aos sistemas de regeneração com reciclo, uma rede de utilização de água com reúso e regeneração precisa determinar os alvos para o consumo de água doce, a vazão de água a regenerar e a concentração de entrada e saída no processo regenerativo, (BAI *et al.*, 2007).

Os benefícios de implementar o reúso e o reciclo de materiais são duplos. Além da redução no volume das compras de matérias-primas necessárias para um processo, menos desperdício é gerado; assim, os custos diretos e indiretos de operar o pré-tratamento da matéria-prima e os desperdícios são reduzidos igualmente, (BAI *et al.*, 2007).

As aplicações bem sucedidas da síntese de rede da água em várias indústrias de processo foram documentadas para ambas as técnicas de *pinch* da água como para a técnica de otimização matemática (FOO, 2008), incluindo os complexos petroquímicos (LIU *et al.*, 2005; MANN e LIU, 1999), indústrias químicas (KU-PINEDA e TAN, 2006; FENG *et*

al., 2006), refinarias de petróleo (EL-HALWAGI *et al.*, 1992; WANG e SMITH, 1994), papel e celulose (MANAN *et al.*, 2004; FOO *et al.*, 2005; DELGADO, 2008), indústrias têxteis (WENZEL *et al.*, 2002; HAMAD *et al.*, 2003, MELO *et al.*, 2006), processos de galvanização (ZHOU *et al.*, 2001), plantas de produção de combustível (EL-HALWAGI *et al.*, 1992), indústrias de alimentos e de bebidas (THEVENDIRARAJ *et al.*, 2003), moinhos de óleo de palma (CHUNGSIRIPORN *et al.*, 2006), plantas agroquímicas (MAJOZI, 2006) e abastecimento de água municipal (MARIANO-ROMERO *et al.*, 2007).

2.3.3 A análise de processos químicos

O processo de análise da rede do processo de utilização da água tem como objetivo verificar se as equações de balanço mássico, energético e econômico e todas as restrições operacionais foram compatibilizadas.

A estratégia de regeneração e reúso de água necessita de uma etapa extra no estágio de projeto das redes de transferência de massa, que usa conceitos de análise de processos para gerar um modelo de fluxo mássico e obter um conjunto de parâmetros de projeto (conexões e vazões) ótimos, (RELVAS *et al.*, 2008).

Havendo a viabilidade na resposta obtida, a função objetivo é verificada para registrar se está é a melhor proposta de rede. Se as restrições não podem ser atendidas, a proposta é descartada.

O processo de síntese é reativado para verificar se podem ser incorporadas melhorias no projeto atual. Estas etapas são repetidas até que a análise de processos possa dar a resposta final com relação à qualidade obtida para a rede de processo.

As combinações das alternativas para os desafios da geração e da minimização de efluentes conduzem à necessidade de desenvolver procedimentos apropriados de busca por soluções razoáveis, (GOMES *et al.*, 2007).

A simulação de processos é uma ferramenta importante para a análise das possibilidades de reutilização entre as etapas do processo de produção industrial. A análise da viabilidade técnica e econômica vem da definição das estratégias para a reutilização direta da água e da reutilização da água usando processos regenerativos ou com a diluição das correntes industriais com água captada, (MELO *et al.*, 2006).

Para obter a integração do processo de uso da água,

especialmente, a tecnologia *pinch* da água foi desenvolvida e conduziu aos projetos de processo com custo efetivo para a redução da geração de efluentes líquidos e conservação de água com a aplicação de dois grandes grupos de procedimentos sistemáticos para resolver estes tipos dos problemas: (KU-PINEDA e TAN, 2006, GOMES *et al.*, 2007, BAI *et al.*, 2007)

- procedimentos algorítmico-heurísticos, onde a tecnologia *pinch*, que usa ferramentas gráficas, pode ser utilizada;
- procedimentos baseados na programação matemática.

A análise de redes de utilização da água não é simplesmente um exemplo especial do trabalho em redes de transferência de massa. Isto é verdade porque somente uma parte do problema do uso da água envolve a rede de transferência de massa. Muitas das operações tais como as torres de resfriamento e sistemas de vapor não podem ser consideradas como trocadores de massa (DOYLE e SMITH, 1997).

2.4 Principais técnicas para análise de redes de água

Para obter a gestão racional dos efluentes líquidos, em primeiro lugar, as companhias precisam sistematicamente medir o consumo de água e a geração de efluentes atuais que são descartados em cada uma de suas operações e identificar quais os pontos do processo que são candidatos a uma redução no consumo de água. Esta abordagem fornecerá a linha de base para a avaliação dos riscos, a priorização de esforços e a medição do progresso operacional do sistema de gestão de recursos hídricos (GROSSMANN e KARUPPIAH, 2008).

Os custos crescentes da água, as limitações com relação ao uso da água, assim como a legislação ambiental cada vez mais restrita e o aumento da consciência ambiental forçaram os projetistas de sistemas de abastecimento de água a fazerem projetos mais eficientes, a partir do desenvolvimento de métodos sistemáticos para a integração da água na indústria. O consumo de água doce e a geração de efluentes líquidos podem ser minimizados pela maximização das oportunidades de reúso de água (TELES *et al.*, 2008, CHEN e LEE, 2008).

Devido a todos estes fatores, o desenvolvimento das metodologias para minimizar o uso da água nas indústrias transformou-se em uma área importante de Integração de Processos (GOMES *et al.*, 2007).

A partir da revisão das pesquisas atuais desenvolvidas no campo

de otimização global de processos químicos, verificou-se um aumento da abrangência do campo de interesse da otimização industrial (FOO, 2008).

2.4.1 Procedimentos algorítmico-heurísticos

Wang e Smith (1994) iniciaram a pesquisa no campo da integração da água desenvolvendo a tecnologia do ponto de estrangulamento (tecnologia *pinch* de água) para a integração mássica, baseada nos problemas mais gerais da síntese de rede da transferência de massa (EL-HALWAGI *et al.*, 1992). Os autores apresentaram o conceito de reúso direto da água, de reúso com regeneração e da regeneração com reciclo como uma abordagem para a minimização dos efluentes gerados. A partir de sua abordagem foi possível melhorar o projeto dos sistemas de tratamento de efluentes onde o resíduo é tratado de maneira distribuída (GROSSMANN e KARUPPIAH, 2006).

A tecnologia *pinch* da água evoluiu junto com o conceito mais amplo da integração dos processos, dos materiais, da energia, da minimização das emissões e dos desperdícios em processos químicos. A tecnologia *pinch* da água pode ser considerada como um tipo de integração de transferência de massa que envolve o uso da água entre as operações, permitindo aos engenheiros de processo responder importantes questões sobre a atualização de unidades existentes e sobre o projeto de novas redes de consumo para a água, (MARIANO-ROMERO *et al.*, 2007).

Há três tarefas básicas na tecnologia *pinch* da água, (MARIANO-ROMERO *et al.*, 2007):

- a identificação do consumo mínimo de água e da geração de efluentes nas operações,
- o projeto da rede de utilização a fim de cumprir com os objetivos para o consumo de água e para a geração de efluentes através do reúso de água, da regeneração e reciclo e de fluxos limite para a água doce e a geração de efluentes com reúso direto da água, regeneração, e reciclo,
- a modificação de uma rede de utilização existente para maximizar o reúso direto e para minimizar a geração de efluentes com mudanças efetivas no processo.

Na primeira fase, as metas de projeto da rede são estabelecidas com base em um procedimento gráfico que usa os dados da curva

composta limite e a transferência vertical para encontrar os fluxos mínimos da água fresca e do efluente; esta etapa é seguida pelo estágio de projeto detalhado da rede.

As restrições de fluxo e a integração de unidades da regeneração foram consideradas em seus trabalhos posteriores (WANG e SMITH, 1995; KUO e SMITH, 1998).

O conceito básico do trabalho é que todos os processos de utilização da água são modelados como as operações de transferência de massa (conhecidas mais geralmente como problemas de carga fixa).

Entretanto, trabalhos posteriores (por exemplo: DHOLE *et al.*, 1996; HALLALE, 2002; MANAN *et al.*, 2004) mostraram que nem todos os processos de utilização podem ser manuseados usando o modelo de transferência de massa.

Alguns processos que utilizam água, tais como caldeiras, torres de resfriamento e reatores não podem ser modelados como operações de transferência de massa. A síntese de redes de água que envolve estas unidades é geralmente conhecida como problemas de vazão fixa.

A primeira geração de curvas compostas de fontes e sumidouros de água para estudar os problemas de vazão fixa foram propostas por Dhole *et al.* (1996); e foi mais tarde melhorada por Polley e Polley (2000).

Hoje em dia, a maioria de problemas de tecnologia *pinch* da água são formulados como problemas de programação não linear, com um grande número de restrições de processo a serem atendidas. Em função da grande complexidade, estes problemas são resolvidos, na maioria das vezes, pela aplicação de modelos matemáticos robustos. A tecnologia *pinch* da água é aplicável também em outros campos, tais como: o projeto e a atualização dos sistemas de distribuição urbanos, (MARIANO-ROMERO *et al.*, 2007).

A tecnologia *pinch* da água tradicionalmente minimiza a vazão de água doce que é incorporada no sistema, usando o balanço de massa e as concentrações de contaminantes na entrada e na saída de todas as operações que usam água como restrições de processo. Por causa dos diversos tipos operações, das eficiências e dos custos associados com os processos regenerativos e do tipo de contaminantes presentes nas correntes, os critérios para o uso eficiente da água são inerentemente não-lineares, múltiplos e bastante restritivos, (MARIANO-ROMERO *et al.*, 2007).

Uma ferramenta numérica que é equivalente às curvas compostas de Dhole foi desenvolvida por Sorin e Bedard (1999). Entretanto, Hallale (2002) indicou mais tarde que ambos os métodos gráficos e as

ferramentas numéricas não encontram o ponto de *pinch* global para problemas com múltiplos pontos *pinch*.

Duas técnicas gráficas promissoras para encontrar os alvos mínimos do consumo de água para o problema de vazão fixa são o diagrama de excesso de água (HALLALE, 2002) e o diagrama *pinch* de recuperação material (EL-HALWAGI *et al.*, 2003; PRAKASH e SHENOY, 2005).

O diagrama de excesso da água (HALLALE, 2002) é análogo às grandes curvas compostas usadas na síntese de rede de trocadores de calor; entretanto, exige um procedimento iterativo tedioso de execução. Para evitar este problema, um diagrama *pinch* de recuperação material não-iterativo foi desenvolvido de forma independente por El-Halwagi *et al.* (2003) e Prakash e Shenoy (2005).

Por outro lado, as ferramentas numéricas equivalentes para atingir os fluxos mínimos de água também foram desenvolvidas. A técnica da análise da cascata da água apresentada por Manan *et al.* (2004) e Foo *et al.* (2005) é equivalente a tabular o diagrama de excesso da água (HALLALE, 2002), com as etapas iterativas do cálculo sendo eliminadas. Almutlaq e El-Halwagi (2007) assim como Almutlaq *et al.* (2005) apresentaram uma outra ferramenta de análise da cascata que é baseada nas curvas compostas de El-Halwagi *et al.* (2003).

Estas ferramentas permitem encontrar os alvos mínimos da água em uma rede da água. Enquanto as ferramentas de escolha de objetivos gráficas fornecem os fundamentos conceituais para a síntese da rede, as ferramentas numéricas são as preferidas quando as respostas rápidas e exatas são necessárias. Mais recentemente, o conceito da escolha de objetivos de vazão é estendido para encontrar alvos para mudanças do processo (BANDYOPADHYAY, 2006; WAN ALVI e MANAN, 2006), vazão de regeneração (AGRAWAL e SHENOY, 2006; NG e FOO, 2006), assim como os alvos do tratamento de efluentes depois que as metas para reúso/reciclo são encontradas (KUO e SMITH, 1998; BANDYOPADHYAY, 2006).

Além do estágio de escolha de objetivos, numerosas técnicas foram propostas para projetar a rede da água e alcançar as metas de vazão. Isto inclui o diagrama da grade da água (WANG e SMITH, 1994), a tabela de carga (OLESEN e POLLEY, 1997), método da tubulação principal de água (KUO e SMITH, 1998; CASTRO *et al.*, 1999; ZHENG *et al.*, 2006), procedimentos heurísticos (LIU *et al.*, 2004), diagrama de fontes de água (GOMES, 2002, QUEIROZ e PESSOA, 2006, DELGADO, 2008) para problemas de carga mássica fixa; assim como o diagrama de mapeamento de fontes e sumidouros

(DUNN e BUSH, 2001; PARTHASARATHY e KRISHNAGOPALAN, 2001; EL-HALWAGI, 2003), a aproximação fonte-sumidouro (VAIDYANATHAN *et al.*, 1998); o algoritmo do vizinho mais próximo (PRAKASH e SHENOY, 2005), assim como a tabela do problema da carga (ALY *et al.*, 2005) para problemas de vazão fixa.

Uma vez que as metas de vazão são estabelecidas, a rede da água pode ser estudada para conseguir obter os alvos mínimos usando algumas das ferramentas de projeto acima mencionadas. Subseqüentemente, uma rede sintetizada preliminar pode ser evoluída para render a rede simplificada (PRAKASH e SHENOY, 2005; NG e FOO, 2006).

2.4.2 Procedimentos baseados em programação matemática

A técnica de otimização matemática para a síntese de rede da água igualmente recebeu muita atenção da comunidade de pesquisa. As primeiras obras nesta área foram relatadas por Takama *et al.*, (1980). Alva-Argáez *et al.* (1998) desenvolveram uma abordagem integrada que combina os fundamentos da técnica *pinch* de água e da programação matemática para investigar os problemas de carga mássica fixa.

A técnica de otimização baseada na programação não-linear (NLP) foi apresentada para problemas de carga mássica fixa (YANG *et al.*, 2000) e para os problemas de vazão fixa (DUNN e BUSH, 2001). Huang *et al.* (1999) desenvolveram individualmente a aproximação matemática para incluir o tratamento de água na síntese da rede de água. Bagajewicz e seus colaboradores utilizaram a programação linear e procedimentos algorítmicos para o projeto da rede de água em sistemas monocontaminantes (BAGAJEWICZ e SAVELSKI, 2001; SAVELSKI e BAGAJEWICZ, 2000) e múltiplos contaminantes (SAVELSKI E BAGAJEWICZ, 2003).

Os trabalhos mais recentes nesta área são dominados pelas técnicas avançadas de otimização matemática, tais como a programação *fuzzy* (TAN e CRUZ, 2004), o algoritmo genético (TSAI e CHANG, 2001; LAVRIC *et al.*, 2005, 2009) e a otimização de busca aleatória (JEZOWSKI *et al.*, 2007).

A técnica de otimização matemática serve como uma ferramenta suplementar à técnica *pinch* gráfica para estudar os sistemas mais complexos, tais como sistemas com grande número de processos de utilização (SAVELSKI e BAGAJEWICZ, 2001), impurezas múltiplas (TAKAMA *et al.*, 1980, TELES *et al.*, 2008), incerteza da carga

mássica (KOPPOL e BAGAJEWICZ, 2003), avaliação do custo capital (ALVA-ARGAÉZ *et al.*, 1998; JODICKE *et al.*, 2001), integração com rede com intercepção (GABRIEL e EL-HALWAGI, 2005), assim como o sistema do tratamento da água (HUANG *et al.*, 1999; KARUPPIAH e GROSSMANN, 2006) ou avaliação da possibilidade de descarga zero (KOPPOL *et al.*, 2003).

Uma boa revisão de várias técnicas existentes para estudar o problema da síntese da rede de água é apresentada por Bagajewicz (2000). Uma outra área onde o reúso/reciclo de água tem recebido avanços significativos nos últimos anos são a síntese de rede da água para processos em batelada. Como em processos contínuos, tanto a técnica de *pinch* gráfica (WANG e SMITH, 1995; FOO *et al.*, 2005), como a técnica de otimização matemática (KIM e SMITH, 2004, MAJOSI, 2006) foram propostas para a síntese de uma rede ótima da água para processos em batelada.

2.4.2.1 O problema de otimização

Nos últimos 50 anos, os pesquisadores da área de otimização têm desenvolvido teorias e algoritmos aplicados para o projeto e o controle de processos e operações químicas. Na última década, estes avanços permitiram uma grande melhoria pela aplicação destas técnicas em problemas práticos da engenharia química usando os métodos e algoritmos de otimização global. Exemplos clássicos desta aplicabilidade são os avanços teóricos e o estudo computacional na área de desenvolvimento de processos, no projeto de processos em batelada, no estudo do equilíbrio de fases, na localização de azeótropos, na estabilidade marginal, na síntese de processos e nos problemas de estimativa de parâmetros de processo (FLOUDAS, 2000).

Para compreensão e resolução de um problema de otimização, é necessário estabelecer uma formulação matemática (modelo) que descreva claramente a operação, detalhe as limitações do espaço de busca pela definição das restrições de processo e insira uma função objetivo que rastreie as modificações das variáveis de decisão e seu impacto sobre a convergência do problema na busca dos pontos ótimos locais e globais.

Os fundamentos básicos da modelagem matemática visam desenvolver uma base matemática para a aplicação de técnicas e algoritmos com o objetivo de estruturar e solucionar os problemas de interesse. Os modelos devem ser estruturados de forma lógica e

representados claramente na forma matemática, para que seja possível o desenvolvimento claro e objetivo das melhores condições de operação (GOLDBARG e LUNA, 2000).

2.4.2.2 A programação linear (PL)

A resolução de problemas práticos de programação linear é uma das técnicas de otimização mais utilizadas e também uma das mais efetivas. O termo programação linear foi introduzido por George Dantzig, em 1947, ao aplicá-lo no estudo dos casos dos modelos de programação matemática onde as variáveis são contínuas e apresentam comportamento linear para as restrições e para a função objetivo (EDGAR e HIMMELBLAU, 1989). Estes tipos de problemas são extremamente importantes devido à eficiência dos algoritmos de solução existentes e à possibilidade de transformação dos modelos de programação não-lineares em problemas lineares (problemas não-lineares relaxados linearmente), (GOLDBARG e LUNA, 2000).

Os problemas de programação linear são um tipo de programação convexa, onde a função objetivo é convexa e as restrições lineares formam um conjunto convexo. Isto significa que a existência de um ótimo local corresponde também à garantia de que este ponto é um ótimo global (EDGAR e HIMMELBLAU, 1989).

Em 1947, George Dantzig desenvolveu com sucesso o algoritmo SIMPLEX para tratar problemas lineares de grande escala usando um procedimento de busca iterativa através da manipulação matricial do modelo de programação linear.

O algoritmo SIMPLEX descreve uma seqüência de passos para a solução de sistemas de equações lineares sujeitas a uma função objetivo. Eventualmente, o algoritmo pode ser adaptado para promover a escolha da base viável inicial, ou solução de partida inicial. Contudo, a essência do método desconhece o problema da escolha de uma base inicial viável.

2.4.2.3 A PROGRAMAÇÃO INTEIRA (PI)

Um modelo de otimização constitui um problema de Programação Inteira se qualquer variável não puder assumir valores contínuos, ficando condicionada a assumir valores discretos (GOLDBARG e LUNA, 2000).

Um caso particular da programação inteira é a programação binária, na qual as variáveis podem assumir apenas os valores de 0 ou 1, e estes valores são frequentemente atribuídos a variáveis de decisão.

O requisito de que as variáveis tenham que ser inteiras, normalmente implica em maior complexidade computacional do que a oriunda de situações de não-linearidade de funções.

A programação inteira ampliou enormemente o uso da programação linear como ferramenta de otimização e apoio à tomada de decisão.

Existem métodos exatos para a solução de problemas de programação linear inteira de grande porte, dentre os quais o de maior difusão é o algoritmo *branch and bound*.

O algoritmo *branch and bound* foi desenvolvido por Land e Doig (1960) e lança mão do método SIMPLEX para resolver problemas inteiros (PI) e inteiros mistos (PIM). O método parte da obtenção de uma solução ótima em termos contínuos e faz partições no espaço de busca verificando a otimalidade ao longo das soluções encontradas para cada partição. O algoritmo de *branch and bound* trabalha dividindo o espaço de soluções viáveis em subproblemas menores até que uma solução ótima seja alcançada.

O significado do algoritmo *branch and bound* foi explicado por Blazewicz *et al.* (2004) que definiram *branching* (ramificação) como o procedimento de dividir um problema grande em dois ou mais subproblemas mutuamente excludentes. *Bounding* (poda) calcula um limite inferior para o valor da solução ótima em cada subproblema gerado no processo de ramificação. A eliminação de um nó de busca se dá baseado não somente no limite inferior, mas também por meio do critério de eliminação proporcionado por propriedades de dominância ou condições de viabilidade desenvolvidas para um dado problema.

2.4.2.4 A programação não-linear (PNL)

Um problema é dito não-linear quando exibe algum tipo de não-linearidade, seja na função objetivo ou em qualquer uma de suas restrições. A introdução de não linearidade é bem tratada nos casos de convexidade, situação em que se preservam as propriedades importantes tanto sob a ótica da programação matemática, como da teoria econômica. Em tais casos, algoritmos eficientes podem resolver grandes problemas reais.

Um exemplo clássico de não linearidade surge nos balanços de

massa para cada contaminante presente na rede de água e é dado pelo produto das variáveis vazão e concentração em cada nó de mistura, divisor de corrente ou unidade de processo onde o balanço é aplicado.

2.4.2.5 A programação não linear inteira mista (PNLIM)

A programação não linear inteira mista (PNLIM) tem sido grandemente utilizada na engenharia química para otimização de problemas discreto-contínuos (KRAVANJA e GROSSMANN, 1997).

Entretanto existe um grau de dificuldade crescente nestes problemas. Em particular, quando um modelo PNLIM tem restrições de igualdade não-linear, não existe teoricamente a garantia da convergência e a certeza de localização do ótimo global com métodos padrão como decomposição generalizada, existindo apenas algumas poucas exceções, por exemplo, quando as igualdades são lineares ou relaxadas como desigualdades convexas, e as desigualdades remanescentes são também convexas (LEE e GROSSMANN, 2003).

Para a maioria dos casos de interesse, não existe a garantia de otimalidade da busca, e então existe a necessidade de desenvolver métodos de otimização global para manusear rigorosamente as igualdades não-lineares. Neste cenário, uma linha de pesquisa que tem tomado lugar nos anos recentes é a Programação Disjuntiva Generalizada (PDG) como uma representação alternativa para PNLIM (RAMAN e GROSSMANN, 1994).

2.5 O projeto de unidades de regeneração

Operar com uma segregação das correntes ou com uma combinação de todas as correntes de efluentes em sistemas de tratamento é uma decisão crucial para atingir os objetivos do projeto de uma estação, (STATYUKHA *et al.*, 2008).

De uma forma geral, os custos de investimento e os custos de operação da planta de tratamento dependem de uma escolha apropriada da estrutura escolhida e dos parâmetros das correntes dos efluentes (vazões, tipos de contaminantes e concentrações) que são gerados nos vários processos, (STATYUKHA *et al.*, 2008).

Segundo Delgado (2008), a Síntese de Processos para Tratamento de Efluentes Aquosos pode ter dois enfoques:

- i) Síntese do tratamento final de efluentes descentralizado ou

distribuído, visando o seu descarte;

- ii) Síntese de sistemas de regeneração para reúso ou reciclo de água em processos.

As técnicas de separação podem ser classificadas quanto ao destino do efluente tratado. DOERR *et al.* (1998) classificaram as tecnologias para tratamento segundo a finalidade e o destino do efluente, conforme mostra o Tabela 2.1, em três tipos:

- iii) Regeneração de efluentes (in-plant treatment),

- iv) Tratamento final de efluentes para descarte

- v) Tratamento final para reciclo externo (reciclo do final da planta para o processo).

Tabela 2.1 - Classificação das tecnologias para tratamento de efluentes (DOERR *et al.*, 1998).

Tecnologia	Regeneração	Tratamento Final do Efluente para Descarte	Tratamento Final do Efluente para Reciclo Externo
Carvão ativado	X	X	X
Centrifugação	X	X	X
Oxidação Química	X	X	X
Cristalização	X		X
Eletrodiálise	X	X	X
Evaporação	X	X	X
Filtração	X	X	X
Flotação		X	X
Sedimentação	X	X	X
Troca iônica	X	X	X
Membranas	X	X	X
Precipitação		X	X
Extração solvente	X	X	X
Stripping	X	X	
Tratamento Biológico		X	X

A regeneração tem por objetivo reduzir a carga de contaminante para fins de reúso do efluente em outra operação ou seu reciclo para a

mesma operação, sendo realizado de forma distribuída na planta. Na regeneração as metas ambientais para o descarte do efluente não precisam ser atingidas, (DELGADO, 2008).

O tratamento final de efluentes para descarte tem a finalidade de reduzir a carga de contaminantes até a sua concentração de descarte em corpos receptores de água, definida pela legislação ambiental vigente.

O tratamento de efluentes para reciclo externo tem por objetivo possibilitar a reutilização do efluente final da planta novamente no processo. O motivo desta classificação justifica-se pelas características próprias das técnicas de tratamento, e da necessidade ou não de atender a demanda de água no processo.

Para reciclar o efluente final da planta a sua concentração poderá ser maior ou menor que a meta de concentração para descarte. Para reciclar o efluente final da planta a concentração deverá ser menor ou igual à concentração máxima de entrada da operação para a qual o efluente será reciclado, (DELGADO, 2008).

O tratamento distribuído de duas correntes de efluentes que têm contaminantes diferentes conduz a custos de capital e custos operacionais mais baixos por unidade de massa removida do contaminante, do que a opção do tratamento combinado. Por outro lado, um tratamento distribuído de efluentes para duas correntes de efluentes que apresentem as mesmas características (tipo e concentração de contaminantes) tem custos de capital e custos operacionais mais elevados por unidade de massa removida dos contaminantes, em comparação com a opção de tratamento combinado, (STATYUKHA *et al.*, 2008).

Isto sugere que durante o projeto de sistemas de tratamento da efluentes, as correntes sejam segregadas para o tratamento e somente sejam combinadas se é apropriado.

Considere uma rede da água com regeneração e reúso, onde o efluente de diversos processos pode ser primeiramente regenerado pelo tratamento parcial ou total para remover os contaminadores e então posteriormente reutilizado em outros processos. Diferente da regeneração com reciclo, o efluente líquido depois de regenerado não pode ser enviado novamente para o processo que gerou o efluente previamente.

Com relação ao projeto e síntese de estações de regeneração, existem dois tipos possíveis para regeneração com reúso: a regeneração total e a regeneração parcial.

2.6 Processos de regeneração

Os dados de eficiências de remoção de contaminantes em processos de regeneração não estão facilmente disponíveis na literatura. METCALF e EDDY (1991) *apud* Delgado (2008) apresentam um quadro que relaciona as técnicas com as respectivas eficiências de remoção para diversos contaminantes. Estes dados são apresentados no Quadro 2.1.

Tabela 2.2 – Técnicas de tratamento e respectivas eficiências

PROCESSOS → CONTAMINANTES ↓	tratamento 1.º	lodos ativados	Nitrificação	Desnitrificação	Filtro biológico	coagulação-floc- sedimentação	Filtração após A/S	adsorção carvão	Airasec de amônia	troca iônica	osmose inversa	Cloração	ozônio
DBO		a	a	0	a	+	X	+		c	+		c
DQO	X	a	a	0	a	+	X	X	0	X	+		+
Sólidos Suspensos Totais	+	a	a	0	a	b	+	+			+		
NH ₃ -N	0	a	a	X		0	X	X	a	a	+		
NO ₃ -N				+			X	0		a			
Fósforo	0	X	+	+		+	+	+			+		
Alcalinidade		X				X	+						
óleos e graxas	+	+	+			a		X					
Coliformes totais		+	+		0	+	+					+	+
Sólidos Totais Dissolvidos										a	+		
Ferro	X	+	+		X	+	+	+		a			
Zinco	X	X	+		+	+		+					
Cor	0	X	X		0	+	X	+			+		+
Espuma	X	+	+		+	X		+			+		0
Turbidez	X	+	+	0	X	+	+			a	+		
Carbono orgânicoTotal	X	+	+	0	X	+	X	+	0	0	+		+
Cloretos										a	A		

Fonte: METCALF e EDDY (1991) – Tabela Parcial

Simbolos (remoção da concentração de entrada): 0 = 25%, X = 50%, + = > 50%

a> 90%, b> 75%, c = 20-80% (fonte: DOERR *et al.* 1998)

2.6.1 A regeneração centralizada

O tratamento centralizado implica que todas as correntes de efluentes que deixam os vários processos são coletadas e tratadas em uma estação de tratamento única.

Há geralmente três estágios do tratamento de efluentes líquidos

centralizados: primário, secundário e terciário, embora os estágios necessários dependam dos tipos de contaminantes, das concentrações destes contaminantes e dos regulamentos para a descarga de efluentes.

O inconveniente principal de todos os sistemas de tratamento centralizados, sem exceção, é que a mistura de correntes de efluentes antes do tratamento conduz ao processamento de grandes volumes de efluentes com baixas concentrações de contaminantes, (STATYUKHA *et al.*, 2008).

2.6.2 A regeneração diferenciada

Aplicação de uma rede diferenciada para o tratamento de efluentes é um procedimento crítico para reduzir o custo total de estações regenerativas.

A utilização de um tratamento diferenciado permite um maior controle nas operações específicas de remoção para cada classe de contaminantes, o que ajuda a diminuir o excesso de polimento que ocorre por medida de segurança nas operações de tratamento centralizado.

Uma melhor padronização com relação às descargas de efluentes também ajuda a evitar a incidência de multas e encargos que ao serem aplicados afetam a imagem da empresa e contribuem para um aumento dos custos da planta inteira.

No tratamento diferenciado de efluentes, em função das correntes serem tratadas separadamente ou apenas parcialmente misturadas, existe uma contribuição significativa na direção da redução da vazão a ser processada. Isto, por sua vez, reduz os custos de investimento e os custos de operação porque, para a maioria das estações de tratamento, o custo pode ser considerado como sendo proporcional à vazão total de efluente regenerado, (GROSSMANN e KARUPPIAH, 2006).

Delgado (2008) desenvolveu em sua tese de doutorado um procedimento para análise de redes de água com regeneração diferenciada de contaminantes, chamado de Diagrama de Fontes de Resíduos (DFR).

2.6.3 A regeneração total

Para a regeneração total, todo o efluente líquido para atingir a condição de descarte deve passar pela estação de tratamento de

efluentes. O descarte ocorre apenas a partir do sistema de regeneração e a vazão de água regenerada é igual àquela de água doce, se a perda de água nos processos é ignorada, (BAI *et al.*, 2007).

A descarga zero é o exemplo do limite da regeneração total, embora as considerações econômicas possam impedir a sua aplicação imediata, (LAVRIC, 2009).

2.6.4 A regeneração parcial

Quando ocorre a regeneração parcial, somente uma parcela da quantidade de água contaminada é regenerada, e o efluente residual é enviado para reúso direto ou descarte (onde é misturado com a corrente de efluente não regenerado destinado ao descarte). Isso significa que a vazão de água que entra na unidade de tratamento é menor do que o consumo de água doce. Se a unidade de tratamento de efluentes operar com regeneração parcial e suprir a demanda de água do sistema, a regeneração parcial pode ser utilizada como alternativa à regeneração total para assegurar um custo mais baixo da regeneração, (BAI *et al.*, 2007).

Para a regeneração com reciclo, a vazão de água a ser regenerada pode ser maior do que, igual ou menor do que à entrada de água doce. Sempre que for adotada a regeneração parcial com reúso, a vazão de efluente a ser regenerado deve ser menor do que o consumo de água doce, (BAI *et al.*, 2007).

CAPÍTULO 3

A TÉCNICA DE MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES

Neste capítulo são descritos brevemente os passos para implementação da metodologia do Diagrama de Fontes de Água (DFA) para a análise de redes de água.

3.1 Principais formas de reutilização de efluentes líquidos

Em um processo industrial petroquímico os efluentes líquidos são gerados pelos equipamentos de processo nas etapas de tratamento químico, extração, concentração, destilação, lavagem e nas diversas operações unitárias de contato que promovem a transferência de massa e energia. Para permitir o gerenciamento correto dos recursos hídricos necessários para as operações industriais, deve-se ter o conhecimento do volume/vazão do efluente gerado, do tipo dos contaminantes e das respectivas cargas (concentrações). Estando todos os processos químicos interligados, surge um complexo problema de otimização global multivariável.

Para aproveitar ao máximo a estrutura física já instalada na planta, existem formas racionais de reduzir o consumo de água em um conjunto de operações químicas (GOMES, 2002). As Figuras 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 representam graficamente diferentes configurações possíveis para as correntes de processo e, na sequência, são apresentadas qualitativamente as vantagens potenciais da utilização de estratégias de reúso, regeneração com reúso e regeneração com reciclo.

Para um processo químico que utilize a água sem aplicar as técnicas de reúso, regeneração com reúso e regeneração com reciclo, todas as operações consumirão água primária para manter as suas atividades.

Esta pode ser uma configuração de processo que seja estabelecida ou por desconhecimento das técnicas de reutilização de efluentes, ou pelas características técnicas do processo e/ou dos equipamentos envolvidos em cada operação. De qualquer forma, esta configuração representa o máximo consumo de água primária e a máxima geração de efluentes líquidos.

Aplicando a técnica de reúso direto, o consumo de água primária pode ser reduzido, conforme ilustrado na Figura 3.2.

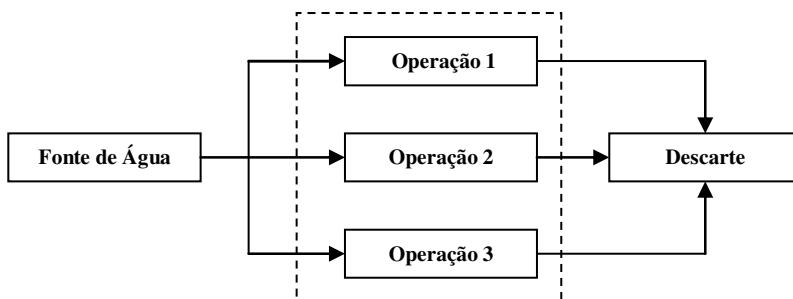


Figura 3.1– Processo químico sem a aplicação de técnicas de reúso

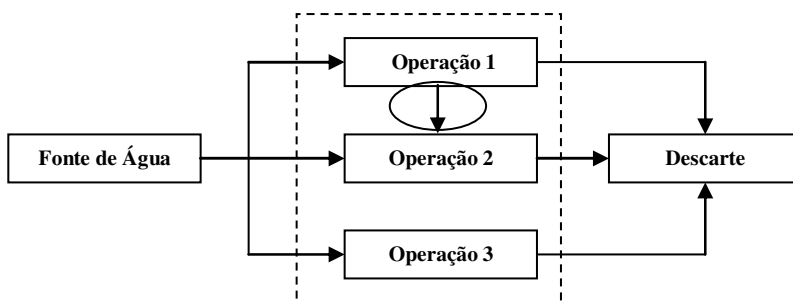


Figura 3.2 – Processo químico com a aplicação de reúso direto

Definição de **reúso direto**, GOMES (2002): o efluente de uma operação é utilizado em outra operação sem nenhum tratamento prévio, desde que o nível de contaminantes não prejudique o processo nessa operação. Desta forma, consegue-se reduzir o consumo de água primária. Normalmente, a carga de contaminantes na corrente permanece inalterada.

Na Figura 3.2, é representada uma situação onde parte do efluente líquido da operação 1 foi enviada para utilização na operação 2, por atender esta operação em termos do limite de concentração exigido para a entrada de líquido na operação.

Qualitativamente, este procedimento sempre irá economizar uma parcela da água primária que deve ser enviada para a entrada da operação 2 e diminuir a geração de efluentes líquidos enviados para rejeito pela operação 1.

Nesta mesma figura, pode-se imaginar que o efluente das demais operações não pôde ser reutilizado em outros processos por não atender as concentrações máximas de entrada nas operações receptoras do efluente, inviabilizando a utilização do reúso direto.

Partindo do cenário apresentado na Figura 3.2, é possível instalar um processo regenerativo de efluentes que trate o efluente da operação 2 e permita o envio de parte desta corrente para consumo na operação 3, conforme descrito na Figura 3.3.

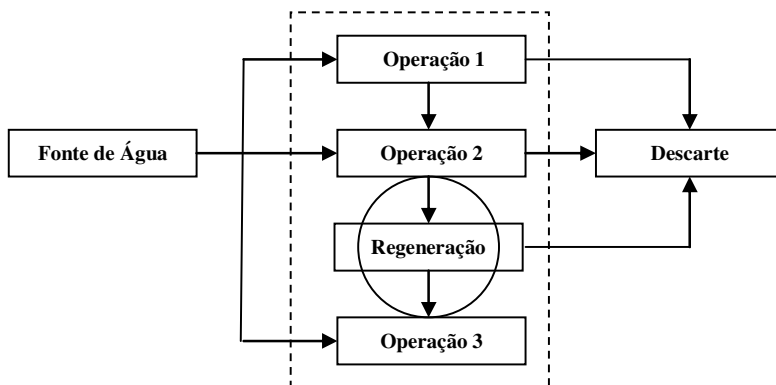


Figura 3.3 – Processo químico com a aplicação de regeneração com reúso

Definição de **Regeneração com reúso** (GOMES, 2002): o efluente de uma ou mais operações passa por um tratamento para remoção parcial de contaminantes, visando possibilitar a sua utilização em outra operação. Com esta opção ocorre uma diminuição no volume consumido de água primária, no volume de efluente gerado e na carga de contaminantes em função da regeneração.

Ao utilizar a regeneração com reúso ilustrada na Figura 3.3, diminui-se a quantidade de água primária a ser enviada para consumo na operação 3 e também existe a diminuição da quantidade de efluente da operação 2 que necessita ser enviado para rejeito.

Uma forma de diminuir a captação de água primária é realizar a regeneração com reciclo. A Figura 3.4 indica a implementação da regeneração com reciclo no efluente da operação 3.

Definição de **Regeneração com reciclo** (GOMES, 2002): o efluente sofre tratamento parcial para a remoção de contaminantes e, neste caso, pode ser reutilizado no mesmo processo que o gerou. Novamente há uma diminuição no volume consumido de água primária, no volume de efluente gerado e na sua carga de contaminantes.

Para simplificação da representação dos fluxos, na Figura 3.4 é apresentada a situação na qual a regeneração com reciclo do efluente da operação 3 é conduzida até que esta corrente ao ser reciclada e misturada com a corrente de regeneração proveniente do processo 2

elimine a necessidade de envio de água primária para o processo 3. A aplicação da regeneração com reciclo faz com que o efluente da operação 3 que é enviado para rejeito seja diminuído, quando comparado com as situações apresentadas nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3.

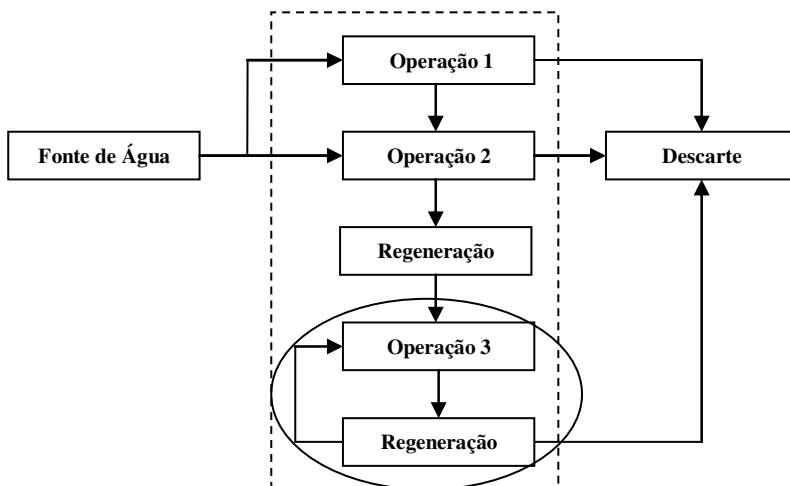


Figura 3.4 – Processo químico com aplicação de regeneração com reciclo

3.2 A origem do diagrama de fontes de água

O Diagrama de Fontes de Água (DFA) foi desenvolvido por Gomes (2002) como um procedimento algorítmico-heurístico, usado para auxiliar na síntese de redes de transferências de massa para as seguintes situações diferentes:

- Reúso de água;
- Disponibilidade de múltiplas fontes de água externas na planta industrial;
- Perdas de água ao longo do processo;
- Restrições de fluxo;
- Regeneração seguida de reúso em outras operações;
- Regeneração seguida de reciclo.

A metodologia DFA está focada na obtenção do menor consumo de água das fontes, ou seja, no sentido de minimizar o volume de efluentes tratados, uma vez que cada saída do processo regenerativo atua

como uma nova fonte disponibilizada para as operações que consomem água.

O DFA é uma nova ferramenta apresentada como parte da aproximação para a representação e criação de rede de transferência de massa, sendo aplicado na resolução de exemplos que contemplam os processos com contaminantes simples e os processos com múltiplos contaminantes (GOMES, 2002, DELGADO, 2008).

De muitas aproximações que foram desenvolvidas, o Diagrama de Fontes de Água (DFA) é destacado por oferecer uma alternativa flexível e dinâmica para a geração de diferentes cenários para a gestão de redes de água que garantem uma redução do consumo de água, (ULSON DE SOUZA et al., 2009).

No DFA as operações são consideradas como equipamentos de transferência de massa, operando com concentrações máximas admissíveis para a entrada e saída do equipamento ($C_{j,máx}^{p,ent}$ e $C_{j,máx}^{p,sai}$, respectivamente). As concentrações máximas de entrada e saída nas operações são especificadas tecnicamente considerando-se os seguintes fatores: solubilidade máxima do contaminante, limite de corrosão, limite de deposição, mínima força motriz de transferência de massa no equipamento. Durante uma operação, é adicionada uma carga de contaminante j ao processo (Δm_j^p). O processo deve operar sob uma vazão característica (f) e o agente extrator por hipótese é sempre a água.

Considere o equipamento de transferência de massa representado na Figura 3.5. A taxa de massa de um contaminante j a ser transferida entre as correntes (Δm_j^p) pode ser determinada através do balanço de massa em relação ao contaminante (GOMES, 2002), dado por:

$$\Delta m_j^p = \frac{f^p (C_{j,máx}^{p,sai} - C_{j,máx}^{p,ent})}{1000} \quad (0.1)$$

onde:

$C_{j,máx}^{p,sai}$	Concentração máxima admissível do contaminante j na saída do processo p	[ppm]
$C_{j,máx}^{p,ent}$	Concentração máxima admissível do contaminante j na entrada do processo p	[ppm]
f^p	Vazão mássica a ser alimentada no processo p	[t.h ⁻¹]
Δm_j^p	Carga de contaminante j adicionada à corrente líquida durante a operação do processo p	[kg.h ⁻¹]

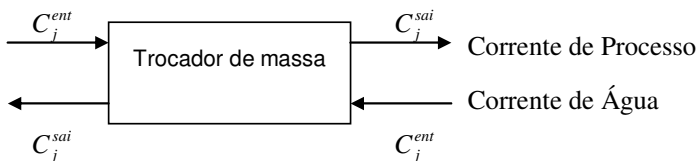


Figura 3.5 - Equipamento de transferência de massa. Fonte: Gomes (2002)

Para representar os processos químicos de interesse será utilizada a simbologia na forma de uma superestrutura robusta que sintetize o fluxo em rede dos problemas em estudo. Uma superestrutura é uma forma de fluxograma de processo simplificado onde são indicadas todas as possibilidades de conexões existentes para funcionalidade da rede de distribuição de água.

Na superestrutura estão representadas as fontes de água, os pontos de descarte, os processos produtivos e os processos regenerativos.

Para representar a conectividade dos pontos são utilizados misturadores e divisores de correntes.

A Figura 3.6 representa um exemplo de superestrutura para um sistema com uma fonte de água, dois processos produtivos, duas unidades regenerativas e um ponto de descarte. A Tabela 3.1 apresenta a notação utilizada.

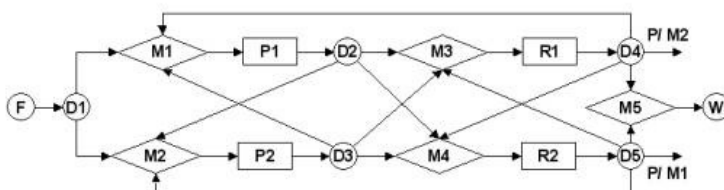
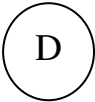
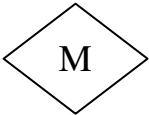




Figura 3.6 – Superestrutura da rede de distribuição de água.

O DFA trabalha com intervalos de concentração de contaminantes como forma de aproveitar a possibilidade de maximizar a obtenção da concentração máxima de saída em cada operação. Desta forma, indiretamente, obtém-se uma menor vazão de líquido passando pelo equipamento em questão. Globalmente consegue-se operacionalizar as transferências entre os equipamentos de uma forma racional que conduz a resultados bastante promissores.

Tabela 3.1 – Simbologia adotada para a representação de estruturas de processos

Símbolo	Função
Divisor 	Distribuir a água primária, enviando a água das fontes de água primária para consumo nas operações.
	Distribuir o efluente dos processos, enviando da operação que gerou o efluente para consumo nas demais operações, processos regenerativos ou descarte.
	Distribuir o efluente regenerado, enviando o efluente de uma unidade regenerativa para consumo nas operações, demais processos regenerativos ou descarte.
Misturador 	Uniformizar as correntes de entrada em cada operação, misturando as correntes das fontes de água primária, das demais operações e processos regenerativos.
	Uniformizar as correntes de entrada em cada unidade regenerativa, misturando as correntes que chegam das operações e demais processos regenerativos
	Uniformizar a corrente de descarte, formada pelo efluente que não pode mais ser utilizado nas operações e processos regenerativos
Processo 	Realizar a transformação físico-química de interesse trocando massa com a corrente líquida.
Regenerador 	Diminuir a concentração de contaminantes no processo global.

3.3 Metodologia do diagrama de fontes de água

O máximo reúso das correntes de processo garante o mínimo consumo de água primária. Para minimizar a vazão de água global, deve-se realizar uma análise envolvendo todas as operações que utilizam água.

3.3.1 Máximo reúso, monocontaminante, sem processos regenerativos

Em estudos de otimização de redes de água, Wang e Smith (1994) realizaram a minimização de efluentes industriais, objetivando primeiro o máximo reúso de água. Gomes (2002) implementou o DFA na rede proposta por Wang e Smith (1994) e o procedimento proposto é apresentado a seguir de forma sequencial. O problema utilizado como exemplo é composto de 4 operações e os dados de processo são resumidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Dados do problema exemplo (Wang e Smith, 1994)

Processo (p)	Vazão f^p (t.h ⁻¹)	Concentração $C_{j,máx}^{p,ent}$ (ppm)	Concentração $C_{j,máx}^{p,ent}$ (ppm)	Carga mássica Δm_j^p (kg.h ⁻¹)
1	20	0	100	2
2	100	50	100	5
3	40	50	800	30
4	10	400	800	4

Passo 1: O problema é dividido em intervalos de concentração, limitados pelas fontes de água primária, definidas como fontes externas, e as fontes de água com concentrações iguais às de entrada e de saída das operações, definidas como fontes internas. As fontes são colocadas em ordem crescente de concentração, definindo os intervalos de concentração, e por consequência, o diagrama de fontes de água conforme apresentado na Figura 3.7.

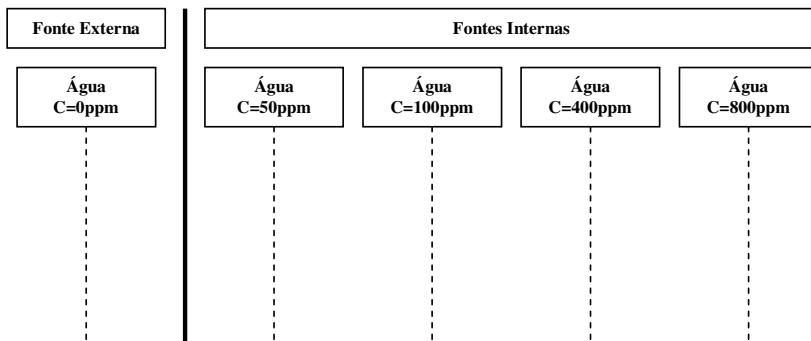


Figura 3.7 - Representação do diagrama de fontes de água (passo 1)
Fonte: Gomes (2002)

Passo 2: As operações de transferência de massa são representadas por setas, cuja origem é uma caixa de identificação da operação, posicionada na respectiva concentração máxima de entrada; e a ponta, corresponde à concentração máxima de saída. As vazões limites das operações são escritas no lado esquerdo do diagrama, conforme representado na Figura 3.8.

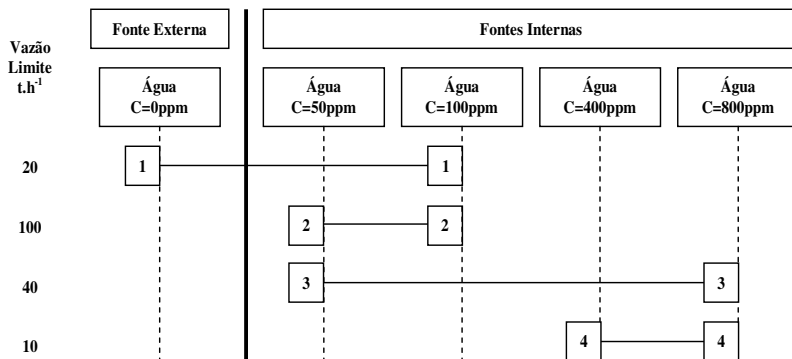


Figura 3.8 - Representação das operações no diagrama de fontes de água (passo 2)
Fonte: Gomes (2002)

Passo 3: A quantidade de massa transferida em cada processo e em cada intervalo (Δm) é calculada e indicada sobre o respectivo intervalo de concentração, conforme apresentado na Figura 3.9:

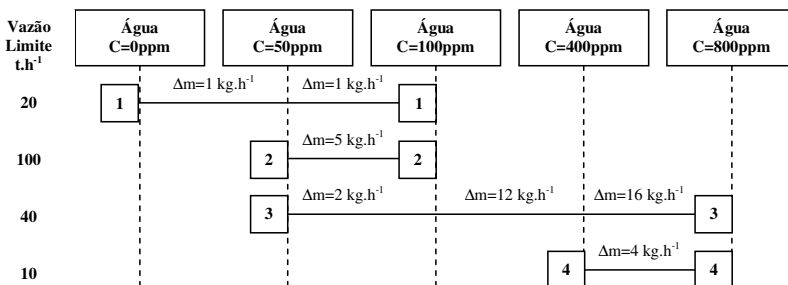


Figura 3.9 - Representação das operações no diagrama de fontes de água (passo 3)
Fonte: Gomes (2002)

Passo 4: Para assegurar que a mínima vazão de água primária será utilizada, o procedimento para a construção da rede de transferência de massa inicia-se no intervalo de menor concentração e duas regras devem ser satisfeitas:

Regra 1: Utilizar fontes externas somente quando não houver fonte interna disponível, tanto em quantidade quanto em qualidade. Na disponibilidade de fonte interna, usar preferencialmente a oriunda da mesma operação.

Regra 2: Para uma determinada operação, a fonte de água utilizada em um certo intervalo de concentração deve absorver a quantidade de massa a ser transferida no respectivo intervalo (isto assegura que as concentrações máximas de entrada e de saída não sejam violadas).

Inicialmente são identificadas e contadas todas as fontes de água, internas e externas, disponíveis nos intervalos.

O problema passa por uma alocação das fontes de água para cada intervalo, priorizando o uso das fontes mais concentradas, maximizando a possibilidade de reúso sempre que uma operação acaba, pela imediata disponibilização desta vazão efluente para um processo à jusante no intervalo de concentração considerado (implementação do passo 4 visualizada na Figura 3.10). Ao finalizar o processo de alocação no último intervalo de concentração é gerado o fluxograma da rede proposta.

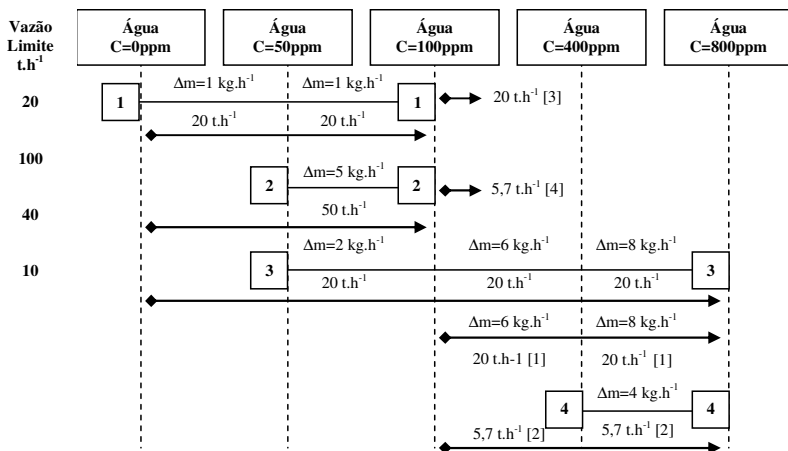


Figura 3.10 - Representação no diagrama de fontes de água das vazões consumidas (passo 4)
Fonte: Gomes (2002)

A partir dos resultados obtidos e representados na Figura 3.10, a Rede de Transferência de Massa (RTM) para o mínimo consumo de água primária é montada, conforme mostrado na Figura 3.11.

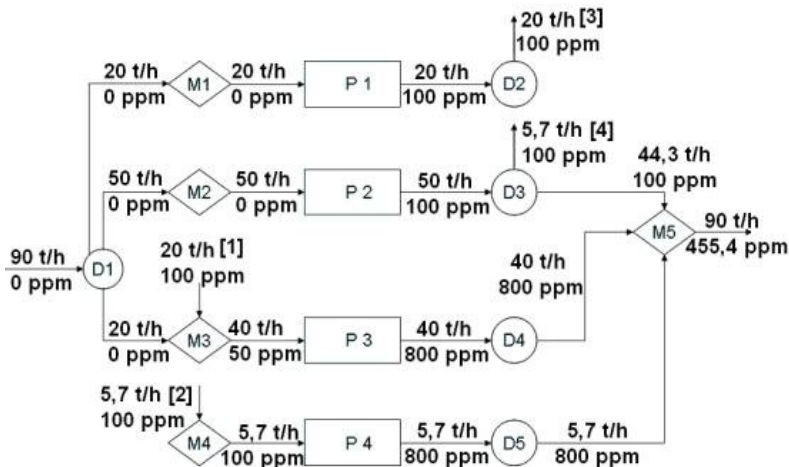


Figura 3.11 - Rede de transferência de massa para o máximo reúso correspondente ao diagrama da Figura 3.10
Fonte: Gomes (2002)

3.4 Regeneração diferenciada de processos multicontaminantes

Uma das contribuições deste trabalho está associada à adaptação do DFA para tratar redes de água que contam com regeneração diferenciada, situação que ocorre quando um único processo regenerativo não consegue reduzir a concentração de todos os contaminantes ao nível necessário. A necessidade advém de uma eficiência de remoção característica para cada elemento, o que leva a implementar mais de um tipo de processo regenerativo, caracterizando a regeneração diferenciada.

O limite sobre o qual este modelo proposto foi testado é para até 4 contaminantes. Por envolver uma série de cálculos iterativos para cada alocação de corrente e concentração que é realizada, um maior número de contaminantes torna difícil a análise da evolução da solução em cada etapa.

Todo o procedimento descrito até agora pode ser adaptado para tratar redes de transferência de massa em processos multicontaminantes, com a presença de processos regenerativos diferenciados.

Em um processo regenerativo diferenciado, pode-se notar que as correntes que deixam as unidades de tratamento retornam aos processos de origem após sofrer uma mistura prévia.

Para uma representação fidedigna no DFA é preciso conhecer as concentrações de entrada e saída das operações e as concentrações de contaminantes em cada uma das fontes disponíveis para os processos. Neste tipo de problema não se tem nenhuma das duas informações e deve-se adaptar a metodologia e estudar mais criteriosamente qual o nível mínimo de efluente que deve ser tratado para estabelecer uma estratégia de minimização das correntes aquosas.

Para processos multicontaminantes com regeneração diferenciada é necessário fazer algumas observações:

Observação 1: Se o processo disponibilizar ao menos uma possibilidade regenerativa para cada contaminante, a água primária será consumida apenas pelas unidades que necessitam de água com baixo nível de contaminação, sendo as demais operações supridas em suas necessidades pela estratégia de reúso, regeneração e regeneração com reciclo, nesta ordem, como forma de diminuir o consumo de água primária. Após minimizar o consumo de água primária, o segundo objetivo passa a ser racionalizar a vazão de efluente que passa pelos regeneradores;

Observação 2: Quando é disponibilizado ao menos um processo

regenerativo para cada contaminante é possível trabalhar com estes valores limites como forma de buscar o mínimo de vazão a ser tratada. No caso especial onde um processo regenerativo é eficiente na remoção de mais do que um contaminante, a combinação de processos regenerativos pode fazer com que, para obter um valor máximo de concentração de descarga em um dos contaminantes, seja forçado a tratar em maior grau o contaminante não limitante, o qual será purgado do sistema em um nível de concentração abaixo do limite máximo permissível.

Observação 3: Ao conhecer a concentração de saída de todas as unidades de processo, é possível transformar o problema de otimização não linear para a forma linear e aplicar o algoritmo SIMPLEX para resolver o problema linear de alocação das vazões remanescentes de processo.

A carga de contaminantes introduzidas pelo processo deve ser removida em determinado grau antes que se possa realizar o descarte dos efluentes aquosos. Lançando-se mão de um balanço material global é possível verificar que o nível de contaminantes que é reduzido pela purga das correntes é dado pela Equação 3.2, válida para cada contaminante presente no sistema:

$$\Delta m_j^w = \frac{f^w (C_j^w - C_j^F)}{1000} \quad (0.2)$$

onde:

Δm_j^w	Carga de contaminante removida do sistema	[kg.h ⁻¹]
f^w	Vazão de descarte	[t.h ⁻¹]
C_j^w	Concentração do contaminante j na corrente de descarte	[ppm]
C_j^F	Concentração média do contaminante j na fonte	[ppm]

Na Equação 3.2 é possível verificar que quanto maior o valor de C_j^w , maior será a retirada de contaminante do processo pela purga de efluente aquoso. A necessidade de tratamento para cada tipo de contaminante será dada sempre pelo balanço entre o que é gerado no

processo e a carga de contaminante que é removida na purga. Nesta situação é possível escrever a Equação 3.3:

$$\overbrace{\Delta m_j^F}^{\text{Entra}} + \sum_p \overbrace{\Delta m_j^p}^{\text{Geração}} = \sum_r \overbrace{\Delta m_j^r}^{\text{Saída}} + \Delta m_j^W \quad (0.3)$$

A Equação 3.3 indica que se pode utilizar o descarte como forma de aliviar o sistema. Quanto maior for a utilização de remoção de carga contaminantes via descarte, menor será a necessidade de remoção dos contaminantes via processos de regeneração diferenciada. Também se deve ressaltar que quanto maior for a concentração de saída dos processos, também menor será o volume da corrente aquosa que necessita ser regenerada.

A partir do conhecimento da concentração máxima de entrada em uma unidade de processo (P ou R), da vazão que passa por esta unidade e da carga de contaminante a ser gerada ou removida na operação em questão, pode-se escrever a Equação 3.4, que é válida para cada contaminante:

$$C_{j,max}^{p,sai} = C_{j,max}^{p,ent} + \frac{1000\Delta m_j^p}{f^p} \quad \text{ou} \quad C_j^{r,sai} = C_j^{r,ent} + \frac{1000\Delta m_j^r}{f^r} \quad (0.4)$$

Para aplicar o DFA de maneira simplificada, precisa-se calcular o valor da variação de concentração esperada em cada processo. Para uma unidade de processo P típica, escreve-se para cada contaminante as Equações 3.5 e 3.6:

$$\Delta C_j^p = C_{j,max}^{p,sai} - C_{j,max}^{p,ent} \quad (0.5)$$

ou

$$\Delta C_j^p = \frac{1000\Delta m_j^p}{f^p} \quad (0.6)$$

Na unidade regenerativa pode-se expressar a concentração de saída como função da eficiência de remoção (\mathcal{E}_j^r) e da concentração de

entrada ($C_j^{r,ent}$). Nesta situação é possível obter para cada contaminante e para cada unidade regenerativa a Equação 3.7:

$$\Delta C_j^r = (1 - \varepsilon_j^r) C_j^{r,ent} - C_j^{r,ent} = -\varepsilon_j^r C_j^{r,ent} \quad (0.7)$$

O valor da carga de contaminante adicionada ao sistema em regime permanente é dado pelo somatório da carga agregada por cada unidade de processo (geradores de contaminação), para cada contaminante presente:

$$\Delta m_j^{processos} = \sum_p \Delta m_j^p \quad (0.8)$$

O valor da carga de contaminante removida do sistema em regime permanente pela descarga de contaminantes é calculado em função da diferença de concentração entre o efluente aquoso que deixa o sistema e a corrente de água primária que alimenta o sistema, para cada contaminante. Neste cálculo pode-se considerar a vazão constante, pois Δm é da ordem de kg.h^{-1} e a vazão de alimentação da água primária é da ordem de t.h^{-1} . Desta forma é possível escrever a Equação 3.9 como uma boa aproximação do cálculo da carga de contaminante removida no descarte:

$$\Delta m_j^w = \frac{f^F \Delta C_j^w}{1000} \quad (0.9)$$

Têm-se especial interesse que Δm_j^w atinja o máximo valor possível. Para que o valor de Δm_j^w seja máximo é necessário que ΔC_j^w seja máxima para cada contaminante presente no sistema (Equação 3.10).

$$\Delta m_{j,máx}^w = \frac{f^F \cdot (C_{j,máx}^w - C_j^F)}{1000} \quad (0.10)$$

O valor de $\Delta m_j^{regeneração}$ é calculado fazendo-se um balanço global sobre todo o sistema em estudo ($\sum_r \Delta m_j^r$), levando-se em conta todos os contaminantes, resultando em um conjunto de equações similares à Equação 3.11.

$$\Delta m_j^{regeneração} = \Delta m_j^{processos} - \Delta m_j^W \quad (0.11)$$

Quando o valor de Δm_j^W é máximo, determina-se que $\Delta m_j^{regeneração}$ é mínimo, sendo $\Delta m_j^{regeneração}$ diretamente proporcional ao valor da vazão de efluente aquoso que passa pela regeneração. Conclui-se que $\Delta m_{j,min}^{regeneração}$ deve ser buscado sempre que possível como estratégia de otimização, mas não se deve esquecer a Observação 2. O limite inferior que é necessário ser atingido pelos processos regenerativos presentes pode ser escrito para cada contaminante como sendo:

$$\Delta m_{j,min}^{regeneração} = \Delta m_j^{processos} - \Delta m_{j,máx}^W \quad (0.12)$$

Para representar o DFA adaptado para resolver o sistema multicontaminante com regeneração diferenciada, é necessário primeiramente abrir todas as conexões dos misturadores das unidades regenerativas. Esta medida é necessária como forma de rastrear a vazão e a concentração de cada corrente enviada para tratamento.

Como após tratada a corrente regenerada passa a ser uma nova fonte a ser disponibilizada para as demais operações, esta situação equivale a analisar um processo onde cada operação tivesse o seu tratamento diferenciado instalado imediatamente na saída da unidade.

Para aplicar a metodologia DFA, adaptado, pode-se sintetizar as seguintes etapas.

Passo 1: A partir da informação sobre a vazão necessária, do valor da carga de contaminante adicionada pelo processo e da concentração máxima de entrada admissível, calcule o valor de $\square C$ do processo para cada contaminante;

Passo 2: Escreva o Diagrama de Fontes de Água prevendo que

não é conhecida a princípio a concentração de saída das unidades de processo e que todas as unidades de processo podem enviar os efluentes para regeneração diferenciada passando pela combinação de processos regenerativos que melhor atende às necessidades de processo. A Figura 3.12 sintetiza todos os cálculos e variáveis que devem ser monitoradas à medida que são feitas as alocações de vazão no sistema, permitindo calcular as concentrações de entrada e saída nos processos regenerativos e processos produtivos. Nesta figura, para as fontes regenerativas, é indicada apenas a concentração de saída, sendo a concentração de entrada exatamente igual àquela que deixa a unidade que enviou a corrente para regeneração, para cada contaminante presente no sistema.

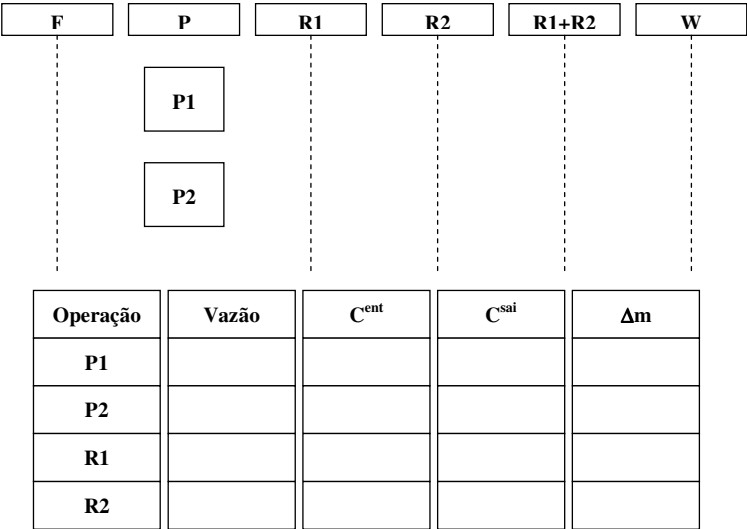


Figura 3. 12 – Representação do Diagrama de Fontes de Água para processos multicontaminantes com regeneração diferenciada (passo 2)

Passo 3: Identifique todas as operações que necessitam consumir água primária e calcule a vazão necessária para atender às necessidades de processo. Aloque estas quantidades no DFA do passo 2. Identifique os valores limites de descarga dos contaminantes e calcule os valores de $\square m$ máximos possíveis para a descarga e estime as necessidades mínimas de $\square m$ nos processos regenerativos para cada contaminante. Calcule a concentração de saída destas unidades.

Admite-se por hipótese que a operação 1 é a única que necessita de água primária. Assim sendo, têm-se a representação da Figura 3.13:

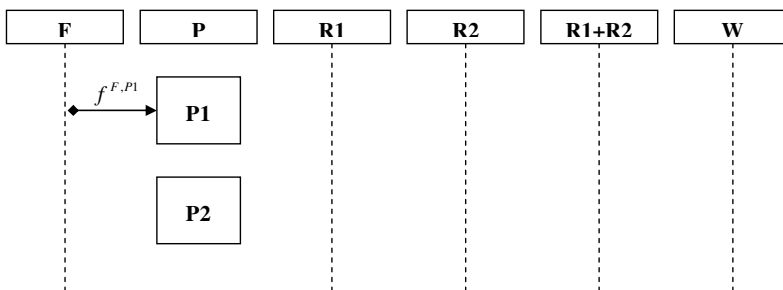


Figura 3.13 – Identificação das unidades de processo que consomem apenas água da fonte primária (passo 3)

Passo 4: Calcule a concentração de saída em cada configuração de regeneração, ou seja os níveis de contaminantes A e B na saída dos processos regenerativos e as disponibilidades destas fontes para as operações subseqüentes, neste caso a operação 2. Trabalhe sempre fechando as unidades remanescentes de processo ordenadas da menor para a maior vazão, deixando sempre que possível que o valor limite de concentração na entrada seja atingido. Se necessário faça uso da regeneração com reciclo para complementar a vazão de processo. No momento de fazer a alocação das vazões valem as mesmas seguintes regras de prioridade: primeiramente máximo reúso, em segundo lugar regeneração diferenciada e finalmente regeneração com reciclo. A representação exata do quinto passo só pode ser feita com os valores numéricos. Uma representação qualitativa é indicada na Figura 3.14.

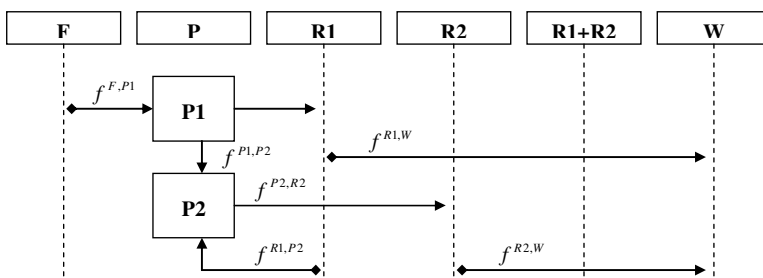


Figura 3.14 – Representação das vazões de processo no Diagrama de Fontes de Água para processos multicontaminantes com regeneração diferenciada (passo 4)

Passo 5: Verificar todas as restrições de processo e os balanços de massa para ver se alguma restrição não foi atendida. Fazer o fluxograma de processo com a solução proposta. A partir da solução

qualitativa proposta no passo 4, é apresentado o diagrama de vazões desta solução viável, conforme ilustrado na Figura 3.14.

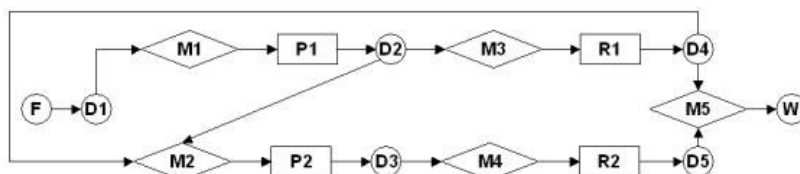


Figura 3.15 – Fluxograma de processo representativo da implementação do passo 4 do DFA

3.4.1 Melhoria da solução apresentada no DFA

A partir da solução inicial obtida com o Diagrama de Fontes de Água, é resolvido numericamente o problema de programação não-linear para cálculo das vazões e das concentrações de contaminantes nas correntes de processo que fornecem a menor vazão a ser regenerada, utilizando-se nestes cálculos o programa GAMS, versão de estudante, para realizar esta tarefa.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados três estudos de caso, sendo o primeiro e o segundo propostos por Grossmann e Karuppiah (2006) e o terceiro proposto por Koppol *et al.* (2003).

A complexidade dos casos estudados aumenta gradativamente do primeiro para o terceiro, conforme pode ser verificado na Tabela 4.1 em função do número de contaminantes presentes, número de operações envolvidas, número de unidades regenerativas disponíveis para a análise e escopo do artigo.

Tabela 4.1 – Características dos estudos de caso

	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Contaminantes	2	2	4
Operações	2	3	6
Regeneradores	2	3	3
Escopo	Regeneração diferenciada	Regeneração diferenciada	Sem reúso e regeneração; Máximo reúso; Regeneração <i>end-of-pipe</i> ; Regeneração diferenciada.

4.1 O estudo de caso 1

O primeiro e o segundo estudos de caso estão baseados no trabalho de Grossmann e Karuppiah (2006) que aborda o problema da otimização global da síntese de sistemas integrados de consumo de água em processos químicos, utilizando em sua análise a técnica de Programação Disjuntiva Generalizada (PDG).

O primeiro exemplo tratado por Grossmann e Karuppiah (2006) é uma rede integrada composta por duas unidades de processo (P1 e P2) que geram os contaminantes A e B em taxas definidas. Para tratar os

contaminantes A e B, existem duas unidades regeneradoras (R1 e R2), sendo que uma delas é específica para o contaminante A e a outra é específica para o contaminante B.

4.1.1 A superestrutura do estudo de caso 1

Dado um conjunto de duas unidades de processo que geram contaminantes e um conjunto de duas unidades regenerativas que seletivamente removem estes contaminantes, o problema abordado visa sintetizar a rede de água integrada do uso e/ou reúso da água para estas unidades através de um conjunto de conexões com misturadores e divisores das correntes de processo. Para os exemplos de interesse, a concentração máxima na descarga de qualquer um dos dois contaminantes A ou B não deve ser superior a 10 ppm. A Figura 4.1 apresenta a superestrutura proposta para a análise do problema.

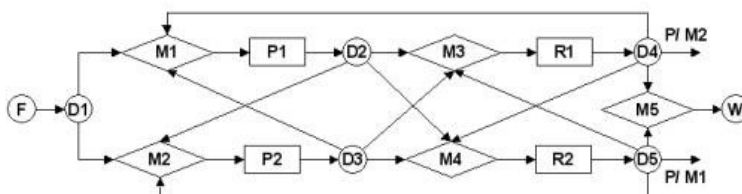


Figura 4.1 – Superestrutura representativa do estudo de caso 1

Na implementação do DFA está embutida a busca pelo máximo reúso antes da emissão de correntes de processo para regeneração, fazendo-se sempre que possível com que os processos operem preferencialmente em seus limites máximos de concentração. Esta breve discussão mostra que as concentrações de contaminantes em correntes de descarte direto das unidades de processo são altas, o que limita as possibilidades de enviar uma corrente de processo para descarte.

4.1.2 Possibilidades para a função objetivo

Na discussão sobre os resultados tratados neste estudo de caso, podem-se abordar dois tipos diferentes de função objetivo: uma associada à minimização das vazões de consumo de água primária e dos processos regenerativos e um segundo tipo de função objetivo associada

à minimização dos custos envolvidos com a captação da água primária e com a instalação e operação dos processos regenerativos.

4.1.2.1 Minimização da vazão

Ao utilizar este tipo de função objetivo ter-se-á que minimizar a soma das vazões que representam o consumo de água primária ($f^{F,D1}$) e o fluxo total de água de processo enviada para tratamento regenerativo ($f^{M3,R1}$ e $f^{M4,R2}$), conforme pode ser verificado na Figura 4.1. Para simplicidade de cálculo, é considerado que pesos iguais são associados às unidades de regeneração, embora pesos relativos às operações também pudessem ser associados. Pode-se escrever este tipo de função objetivo como sendo:

$$\min FO = f^{F,D1} + f^{M3,R1} + f^{M4,R2} \quad (0.1)$$

onde:

FO	Função objetivo (mínima vazão)	[t.h ⁻¹]
$f^{F,D1}$	Vazão de água captada	[t.h ⁻¹]
$f^{M3,R1}$	Vazão de efluente enviado para o regenerador 1	[t.h ⁻¹]
$f^{M4,R2}$	Vazão de efluente enviado para o regenerador 2	[t.h ⁻¹]

4.1.2.2 Minimização do custo

Freqüentemente, o problema de otimização é resolvido usando-se funções objetivo mais complexas para rastrear o nível de custo da configuração da rede de regeneração proposta. Uma das formas de avaliar o custo de investimento e operação do sistema é escrever a função objetivo na forma da Equação 4.2:

$$\min FO = \underbrace{H.CF.f^{F,D1}}_{\text{Custo de captação}} + \underbrace{AR \left[CI^{R1} (f^{M3,R1})^\alpha + CI^{R2} (f^{M4,R2})^\alpha \right]}_{\text{Custo do investimento}} + \underbrace{H \left[CO^{R1} . f^{M3,R1} + CO^{R2} . f^{M4,R2} \right]}_{\text{Custo operacional}} \quad (0.2)$$

onde:

FO	Função objetivo (mínimo custo)	[U\$]
H	Horas de operação da planta por ano	[h]
AR	Fator de investimento anual	
CF	Custo da água primária	[U\$/t]
α	Expoente da função custo ($0 \leq \alpha \leq 1$)	
$CI^r (f^{m,r})^\alpha$	Custo do investimento	[U\$]
$CO^r . f^{m,r}$	Custo da operação	[U\$/h]

Em todos os exemplos estudados por Grossmann e Karuppiiah (2006), a planta opera 8000 h.a⁻¹, o valor de AR é igual a 0,1 e o valor de α é igual a 0,7.

4.1.3 Dados de processo

São prescritas as vazões de processo das operações P1 e P2, as concentrações máximas admissíveis na entrada das operações de processo e a carga de contaminante adicionada em regime permanente. Estes dados de processo são resumidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Dados de processo para o estudo de caso 1

Unidade	f (t.h ⁻¹)	Contaminante	Δm_j^p (kg.h ⁻¹)	$C_{j,máx}^{p,ent}$ (ppm)
P 1	40	A	1,0	0
		B	1,5	0
P 2	50	A	1,0	50
		B	1,0	50

Para as unidades de regeneração são conhecidas as eficiências de remoção de contaminantes para os regeneradores R1 e R2 (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Eficiências de remoção de contaminantes para os processos regenerativos propostos no estudo de caso 1

Unidade	Eficiência de remoção, ε_j^r (%)	
	A	B
R 1	95	0
R 2	0	95

A unidade R1 é específica para o contaminante A e remove 95% deste contaminante presente na alimentação do processo regenerativo. A unidade R2 é específica para o contaminante B e a corrente de saída do regenerador conterá apenas 5% do contaminante alimentado a este processo regenerativo.

Os custos de investimento e de operação das unidades de regeneração são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Coeficientes de custo associados ao investimento e à operação dos processos regenerativos propostos no estudo de caso 1

Unidade	CI^r	CO^r
	(coeficiente do custo de investimento)	(coeficiente do custo operacional)
R 1	16800	1,0000
R 2	12600	0,0067

Os cálculos preliminares para aplicar o Diagrama de Fontes de Água são: a concentração máxima de saída e o valor da variação de concentração para cada uma das unidades de processo. A Tabela 4.5 sumariza estes resultados preliminares.

Tabela 4.5 – Cálculo da concentração máxima de saída e do valor da variação de concentração para as unidades de processo do estudo de caso 1

Unidade	f^p (t.h ⁻¹)	Contaminante	$C_{j,máx}^{p,sai}$ (ppm)	ΔC_j^p (ppm)
P 1	40	A	25,0	25,0
		B	37,5	37,5
P 2	50	A	70,0	20
		B	70,0	20

Uma vez conhecidos os valores de ΔC_j^p nas unidades de processo, pode-se finalmente calcular os valores das cargas de contaminantes máximas removidas do sistema pelo descarte e os valores das cargas de contaminantes mínimas a serem removidas pelos processos regenerativos.

Tabela 4.6 – Cálculo das cargas de contaminantes no processo, no descarte e nos processos regenerativos para o estudo de caso 2.

Contaminante	$\Delta m_j^{processos}$ (kg.h ⁻¹)	$\Delta m_{j,máx}^W$ (kg.h ⁻¹)	$\Delta m_{j,mín}^{regeneração}$ (kg.h ⁻¹)
A	2,0	0,4	1,6
B	2,5	0,4	2,1

4.1.4 Implementação do DFA

A Figura 4.2 representa esquematicamente a implementação do passo 2 do DFA a ser resolvido para o estudo de caso 1.

No DFA proposto, a simbologia para as correntes registrará o recebimento e envio em todas as unidades de processo. Para as unidades de regeneração serão indicados e contabilizados todos os consumos através da representação apenas das correntes de envio.

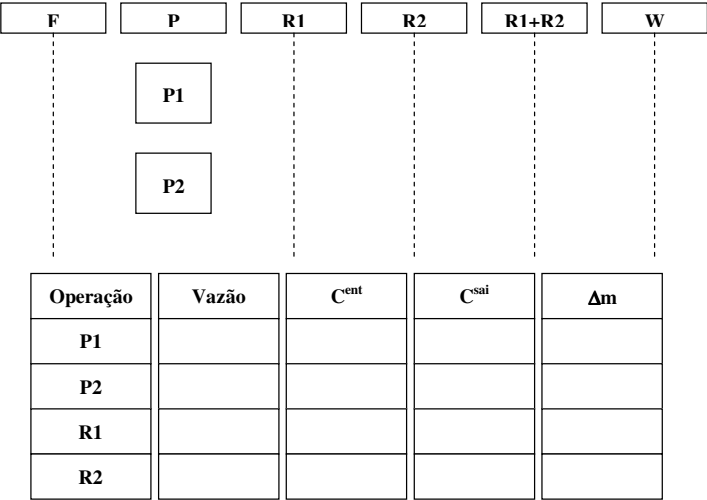


Figura 4.2 – Implementação do passo 2 do DFA para o estudo de caso 1

Os diferentes processos regenerativos são separados para monitorar o recebimento de correntes de processo. Quando ocorre o envio de uma corrente de um processo específico para mais de uma unidade regeneradora, esta vazão tratada é contabilizada em dobro na função objetivo.

Todas as transformações que ocorrem no sistema de maneira individual ou coletiva são monitoradas no DFA proposto para verificar tanto o nível da solução apresentada como o atendimento de todas as restrições, antes do fechamento de uma solução para garantir a viabilidade da solução proposta.

Como a operação 1 somente pode ser alimentada com água da fonte primária ($C_{A,máx}^{P1,ent} = 0 ppm$ e $C_{B,máx}^{P1,ent} = 0 ppm$), a primeira conexão do DFA é alimentar este processo com água primária e calcular o valor da concentração de saída tanto na unidade de processo como na saída dos processos regenerativos que podem receber a água da operação P1. A Figura 4.3 apresenta a implementação do passo 3 do DFA.

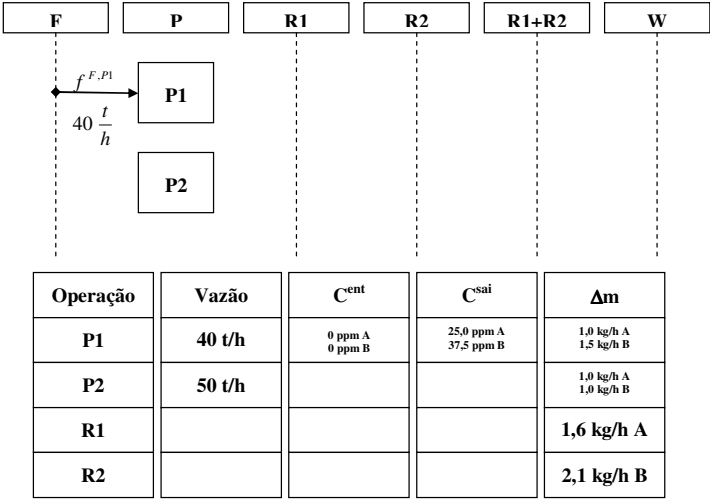


Figura 4.3 – Implementação do passo 3 do DFA para o estudo de caso 1

Como a concentração de saída dos contaminantes da unidade de processo P1 está abaixo dos limites máximos admissíveis para a unidade de processo P2 (50 ppm de A e B na entrada), pode-se optar pela maximização do reúso direto da unidade 1 para a unidade 2, sem a necessidade de regeneração da corrente de saída do processo 1. Com esta medida não é necessário monitorar as correntes de envio de P1 para os processos regenerativos e pode-se eliminar completamente da representação os cálculos referentes ao envio de uma corrente do processo 1 para regeneração.

Como a unidade 2 necessita de uma vazão de 50 t.h⁻¹ e já foram alocadas as 40 t.h⁻¹ disponíveis da operação 1, a única alternativa que evita o consumo de água primária é fazer a regeneração diferenciada com reciclo das 10 t.h⁻¹ que necessitam ser supridas para esta operação. Pode-se inserir estes dados atualizados no DFA, conforme apresentado na Figura 4.4

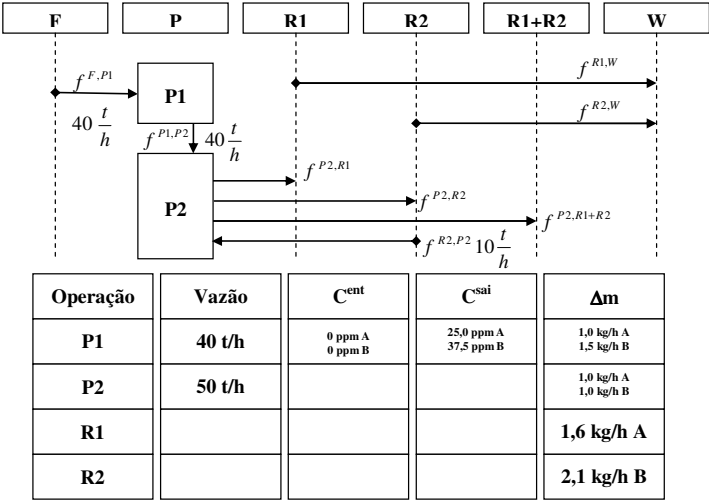


Figura 4. 4 – Implementação do passo 4 do DFA para o estudo de caso 1

Para que esta medida seja implementada operacionalmente, precisa-se fazer o cálculo da concentração de saída do contaminante A e B na unidade de processo P2.

Pode-se supor que o tratamento regenerativo com reciclo para a unidade P2 seja dado pela regeneração do contaminante B, enviando 10 t.h⁻¹ da saída do processo para a unidade regeneradora R2, uma vez que os dados econômicos indicam que este é o tratamento mais barato (menores coeficientes de custo operacional e de investimento, conforme Tabela 4.4). Esta é a única corrente de reciclo presente no sistema, suprimindo integralmente a necessidade de alimentar 10 t.h⁻¹ de água regenerada para o processo P2.

Existem duas alternativas para representar uma necessidade de regeneração em série: a presença de uma corrente $f^{D4,M4}$ ou a presença de uma corrente $f^{D5,M3}$ na Figura 4.1. Uma vez escolhido o reciclo regenerativo de 10 t.h⁻¹ a partir de R2, o cálculo da concentração de saída da unidade de regeneração que retorna ao processo é possível se for escolhido que a corrente $f^{D4,M4}$ seja considerada como inexistente. A Figura 4.5 atualiza o fluxograma de processo com as alternativas escolhidas para configurar o sistema até o presente momento.

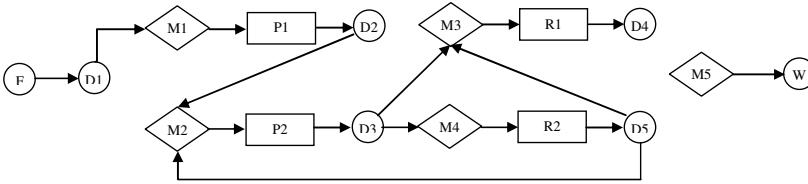


Figura 4.5 – Decisões de processo tomadas na implementação do DFA para o estudo de caso 1

Com os dados de processo, pode-se calcular o valor da concentração de saída do contaminante B na unidade de processo P2, aplicando um balanço de massa para o contaminante B na alimentação do processo P2 (misturador 2 da Figura 4.5). Deve-se observar na Figura 4.5 que a concentração de todos os contaminantes na entrada de R2 é igual à concentração dos contaminantes presentes na saída de P2:

$$f^{M2,P2} C_B^{P2,ent} = f^{P1,P2} C_B^{P1,sai} + f^{R2,P2} C_B^{R2,sai} \quad (0.3)$$

A Equação 4.3 permite calcular o valor de $C_B^{P2,sai}$ como sendo igual a 50,505 ppm e o valor de $C_B^{P2,ent}$ como sendo igual a 30,505 ppm. Para esta condição, pode-se determinar a concentração do contaminante B na saída do regenerador R2 como sendo igual a 2,525 ppm.

O mesmo procedimento aplicado ao contaminante A, permite escrever:

$$f^{M2,P2} C_A^{P2,ent} = f^{P1,P2} C_A^{P1,sai} + f^{R2,P2} C_A^{R2,sai} \quad (0.4)$$

A Equação 4.4 permite calcular o valor de $C_A^{P2,sai}$ como sendo igual a 50 ppm e o valor de $C_A^{P2,ent}$ como sendo igual a 30 ppm. O valor da concentração do contaminante A na saída do regenerador R2 é 50 ppm.

Todos os cálculos devem ser atualizados no DFA. A necessidade de cálculos subsequentes é identificada claramente até que todas as informações de processo estejam completas na planilha do DFA.

Os tratamentos subsequentes são necessários para evitar que a concentração de saída ultrapasse o limite superior de 10 ppm do contaminante A e B no descarte.

O valor da carga de contaminante B removido pelo tratamento regenerativo com reciclo em R2 pode ser calculado como sendo $\Delta m_B^{R2} = 0,4798 \text{ kg.h}^{-1}$. Para remover $2,1 \text{ kg.h}^{-1}$ do contaminante B no processo, é necessário tratar uma vazão de $43,768 \text{ t.h}^{-1}$. A vazão de A que necessita ser regenerada para remover $1,6 \text{ kg.h}^{-1}$ é de $33,684 \text{ t.h}^{-1}$.

Na sequência de cálculo, deve-se resolver o problema do descarte de contaminantes A e B, determinando as vazões de saída dos processos regenerativos para descarte e as concentrações de saída no regenerador R1.

Para remover $0,4 \text{ kg.h}^{-1}$ do contaminante A e $0,4 \text{ kg.h}^{-1}$ do contaminante B, é necessário descartar exatamente $33,684 \text{ t.h}^{-1}$ ao final da unidade de regeneração R1 ($C_A^{R1,sai} = 2,5 \text{ ppm}$ e $C_B^{R1,sai} = 11,402 \text{ ppm}$) e descartar $6,316 \text{ t.h}^{-1}$ na saída do regenerador R2 ($C_A^{R2,sai} = 50 \text{ ppm}$ e $C_B^{R2,sai} = 2,525 \text{ ppm}$) para compor uma vazão de descarte de 40 t.h^{-1} com $C_A^W = 10 \text{ ppm}$ e $C_B^W = 10 \text{ ppm}$.

Com o objetivo de atingir a concentração de 50 ppm na saída de R2, precisa-se de uma vazão da unidade de processo 2 para a unidade regenerativa R2 de $43,768 \text{ t.h}^{-1}$, removendo o contaminante B na quantidade requerida para atender à restrição de descarte. Nesta situação a unidade de processo P2 deve enviar $6,316 \text{ t.h}^{-1}$ para o processo regenerativo R1, removendo $0,2960 \text{ kg.h}^{-1}$ do contaminante A do processo. As $27,452 \text{ t.h}^{-1}$ remanescentes devem ser captadas a partir da saída do regenerador R1.

O processo de cálculo a ser implementado no passo 5 é sintetizado na Figura 4.6.

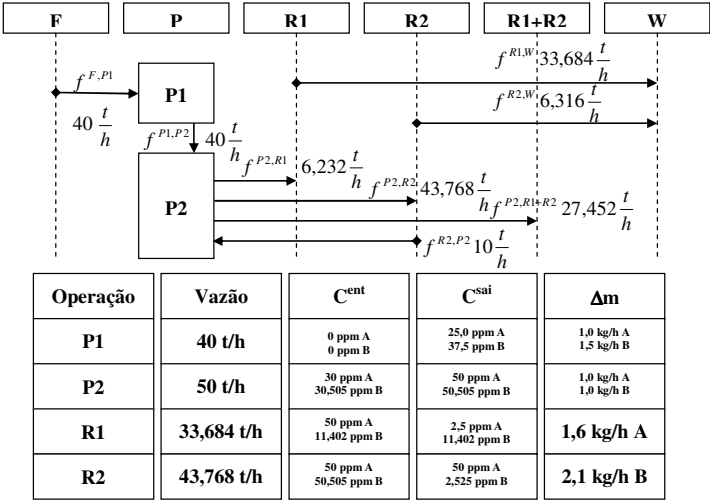


Figura 4.6 - Implementação do passo 5 do DFA para o estudo de caso 1

Com os valores das vazões e das concentrações de contaminantes em todas as correntes determinados para o estudo de caso 1, é possível representar o diagrama de processo da Figura 4.7.

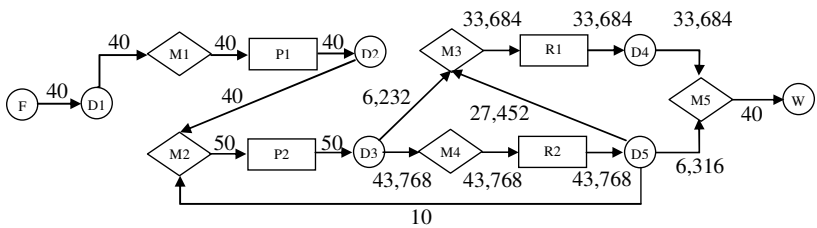


Figura 4.7 - Diagrama de processo da solução proposta no DFA para o estudo de caso 1

As vazões e as concentrações calculadas para o diagrama de processo apresentados na Figura 4.7 estão discriminadas na Tabela 4.7. São apresentados apenas os resultados para as correntes onde a vazão é diferente de zero.

Tabela 4.7 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes de processo do estudo de caso 1

Corrente	Vazão [t.h⁻¹]	CA [ppm]	CB [ppm]
F,D1	40,000	0,000	0,000
D1,M1	40,000	0,000	0,000
D2,M2	40,000	25,000	37,500
D3,M3	6,232	50,000	50,505
D3,M4	43,768	50,000	50,505
D4,M5	33,684	2,500	11,402
D5,M2	10,000	50,000	2,525
D5,M3	27,452	50,000	2,525
D5,M5	6,316	50,000	2,525
M1,P1	40,000	0,000	0,000
M2,P2	50,000	30,000	30,505
M3,T1	33,684	50,000	11,402
M4,T2	43,768	50,000	50,505
P1,D2	40,000	25,000	37,500
P2,D3	50,000	50,000	50,505
T1,D4	33,684	2,500	11,402
T2,D5	43,768	50,000	2,525
M5W	40,000	10,000	10,001

O custo envolvido na implementação da solução proposta na Tabela 4.7 é de U\$ 632.705,02.

Para fins de comparação com a metodologia proposta para o estudo de caso 1, pode-se verificar a resposta apresentada pelo trabalho de Grossmann e Karuppiah (2006), onde ao invés de fazer o reciclo regenerativo para o contaminante B, foi escolhida a opção de regenerar primeiramente 10 t.h⁻¹ da saída de R1. Os resultados são bastante próximos em termos da vazão regenerada: 77,05 t.h⁻¹, segundo Grossmann e Karuppiah (2006) e 77,453 t.h⁻¹, aplicando-se a metodologia proposta neste trabalho. O DFA da solução apresentada por Grossmann e Karuppiah (2006) do estudo de caso é mostrado na Figura 4.8.

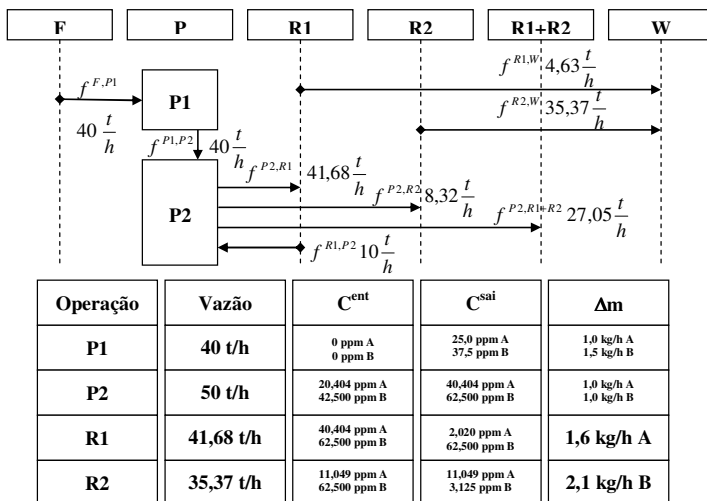


Figura 4.8 - Implementação do passo 5 do DFA para o estudo de caso 1, usando a solução apresentada em Grossmann e Karuppiiah (2006)

4.1.5 Melhoria da solução do estudo de caso 1 utilizando o GAMS

Com os valores das vazões e concentrações apresentados na Tabela 4.7, foi gerado o modelo de otimização do processo descrito no estudo de caso 1. O modelo de otimização na forma das linhas de código computacional para o estudo de caso 1 do trabalho de Grossmann e Karuppiiah (2006) estão disponíveis no Anexo 1.

O objetivo da implementação da resposta proposta pelo DFA no software comercial de otimização é investigar as vizinhanças da solução viável e averiguar se este é um ponto de mínima vazão a ser regenerada ou não. Neste momento, deve-se ressaltar que no código computacional implementado no GAMS as equações são trabalhadas em sua forma conservativa, o que pode levar a pequenas flutuações com relação aos valores apresentados na metodologia do DFA.

O algoritmo de programação não linear SNOPT do software GAMS, versão de estudante, foi utilizado para verificar a melhoria da solução proposta. Este algoritmo foi o escolhido, pois embora tenha a limitação de operar com no máximo 10.000 iterações até atingir a convergência, não apresenta a limitação com relação ao número de equações que acaba limitando o uso de outros algoritmos de cálculo.

O valor da função objetivo de mínima vazão regenerada apresentada pelo GAMS, tendo como valor inicial para a busca os valores descritos na Tabela 4.7, foi de $77,056 \text{ t.h}^{-1}$.

A resposta apresentada pelo algoritmo SNOPT é a mesma relatada por Grossmann e Karupiah (2006) e provavelmente trata-se do ótimo global deste problema, em termos de mínima vazão. O fluxograma de processo é apresentado na Figura 4.9.

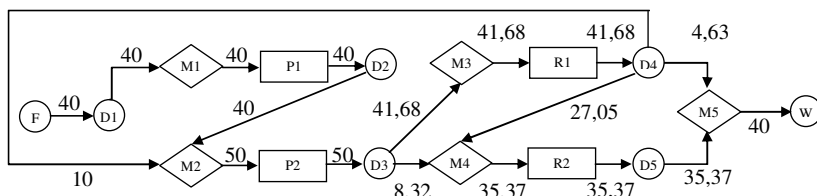


Figura 4.9 - Diagrama de processo da solução proposta por Grossmann e Karupiah (2006) para o estudo de caso 1

O custo envolvido na implementação da solução proposta na Figura 4.10 é de US\$ 693.546,49. Este custo é 9,61% superior ao custo calculado utilizando-se o DFA (US\$ 632.705,02). Utilizando-se o software GAMS para otimização de custo, chega-se a um valor de US\$ 596.183,53, para uma vazão de regeneração de $79,51 \text{ t.h}^{-1}$, consumindo as mesmas 40 t.h^{-1} da fonte de água primária.

As vazões e as concentrações calculadas para o diagrama de processo de processo apresentado na Figura 4.9 estão discriminadas na Tabela 4.8. São apresentados apenas os resultados para as correntes onde a vazão é diferente de zero.

Tabela 4. 8 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes de processo do estudo de caso 1.

Corrente	Vazão [t.h⁻¹]	CA [ppm]	CB [ppm]
F,D1	40,000	0,000	0,000
D1,M1	40,000	0,000	0,000
D2,M2	40,000	25,000	37,500
D3,M3	41,680	40,404	62,500
D3,M4	8,320	40,404	62,500
D4,M2	10,000	2,020	62,500
D4,M4	27,050	2,020	62,500
D4,M5	4,630	2,020	62,500
D5,M5	35,370	11,049	3,125
M1,P1	40,000	0,000	0,000
M2,P2	50,000	20,404	42,500
M3,R1	41,680	40,404	62,500
M4,R2	35,370	11,049	62,500
P1,D2	40,000	25,000	37,500
P2,D3	50,000	40,404	62,500
R1,D4	41,680	2,020	62,500
R2,D5	35,370	11,049	3,125
M5,W	40,000	10,004	9,998

4.2 Estudo de caso 2

O segundo exemplo tratado por Grossmann e Karuppiah (2006) é uma rede integrada composta por três unidades de processo (P1, P2 e P3) que geram os contaminantes A e B em taxas definidas. Para tratar os contaminantes A e B, existem três unidades regeneradoras (R1, R2 e R3), sendo que a unidade regeneradora R1 é específica para o contaminante A; a unidade regeneradora R3 é específica para o contaminante B, mas a unidade regeneradora R2 pode tratar com uma dada eficiência de remoção tanto o contaminante A como o contaminante B.

4.2.1 A superestrutura do estudo de caso 2

Dado um conjunto de três unidades de processo que geram

onde:

FO	Função objetivo (mínima vazão)	$[t.h^{-1}]$
$f^{F,D1}$	Vazão de água captada	$[t.h^{-1}]$
$f^{M4,R1}$	Vazão de efluente enviado para o regenerador 1	$[t.h^{-1}]$
$f^{M5,R2}$	Vazão de efluente enviado para o regenerador 2	$[t.h^{-1}]$
$f^{M5,R3}$	Vazão de efluente enviado para o regenerador 3	$[t.h^{-1}]$

4.2.2.2 Minimização do custo

Freqüentemente, o problema de otimização é resolvido usando-se as funções objetivo que monitoram a operação em termos econômicos, avaliando a viabilidade do investimento. Uma formas de avaliar o custo de investimento e operação do sistema é escrever a função objetivo na forma da Equação 4.6:

$$\min FO = \underbrace{H.CF.f^{F,D1}}_{\text{Custo de captação}} + \underbrace{AR \left[CI^{R1} (f^{M4,R1})^\alpha + CI^{R2} (f^{M5,R2})^\alpha + CI^{R3} (f^{M6,R3})^\alpha \right]}_{\text{Custo do investimento}} + \underbrace{H \left[CO^{R1} . f^{M4,R1} + CO^{R2} . f^{M5,R2} + CO^{R3} . f^{M6,R3} \right]}_{\text{Custo operacional}} \quad (0.6)$$

onde:

FO	Função objetivo (mínimo custo)	[U\$]
H	Horas de operação da planta por ano	[h]
AR	Fator de investimento anual	
CF	Custo da água primária	[U\$/t]
α	Expoente da função custo ($0 \leq \alpha \leq 1$)	
$CI^r (f^{m,r})^\alpha$	Custo do investimento	[U\$]
$CO^r f^{m,r}$	Custo da operação	[U\$/h]

No estudo de caso 2 os parâmetros H , AR e α têm os mesmos valores utilizados no estudo de caso 1: 8000 h.a⁻¹, 0,1 e 0,7, respectivamente.

4.2.3 Dados de processo

São prescritas as vazões de processo das operações P1, P2 e P3, as concentrações máximas admissíveis na entrada das operações de processo e a carga de contaminante adicionada em regime permanente. Estes dados de processo são resumidos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Dados de processo para o estudo de caso 2

Unidade	f (t.h ⁻¹)	Contaminante	Δm_j^p (kg.h ⁻¹)	$C_{j,máx}^{p,ent}$ (ppm)
P 1	40	A	1,0	0
		B	1,5	0
P 2	50	A	1,0	50
		B	1,0	50
P 3	60	A	1,0	50
		B	1,0	50

Para as unidades de regeneração são conhecidas as eficiências de remoção de contaminantes para os regeneradores R1, R2 e R3 (Tabela 4.10), assim como os custos de investimento e de operação da regeneração (Tabela 4.11).

Tabela 4.10 – Eficiências de remoção de contaminantes para os processos regenerativos propostos no estudo de caso 2

Unidade	Eficiência de remoção, ε_j^r (%)	
	A	B
R 1	95	0
R 2	80	90
R 3	0	95

Novamente pode-se calcular a concentração máxima de saída e o valor da variação de concentração para cada uma das unidades de processo. A Tabela 4.12 sumariza estes resultados preliminares.

Tabela 4.11 – Coeficientes de custo associados ao investimento e à operação dos processos regenerativos propostos no estudo de caso 2

Unidade	CI' (coeficiente do custo de investimento)	CO' (coeficiente do custo operacional)
R 1	16800	1,0000
R 2	24000	0,0330
R 3	12600	0,0067

Tabela 4.12 – Cálculo da concentração máxima de saída e do valor da variação de concentração para as unidades de processo do estudo de caso 2

Unidade	f^p (t.h ⁻¹)	Contaminante	$C_{j,max}^{p,sai}$ (ppm)	ΔC_j^p (ppm)
P 1	40	A	25,000	25,000
		B	37,500	37,500
P 2	50	A	70,000	20,000
		B	70,000	20,000
P 3	60	A	66,667	16,667
		B	66,667	16,667

Conhecidos os valores de Δm_j^p nas unidades de processo, pode-se calcular os valores das cargas de contaminantes máximas removidas do sistema pelo descarte e os valores das cargas de contaminantes mínimas a serem removidas pelos processos regenerativos, conforme apresentado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Cálculo das cargas de contaminantes nas unidades de processo, no descarte e nos processos regenerativos para o estudo de caso 2

Contaminante	$\Delta m_j^{processos}$ (kg.h ⁻¹)	$\Delta m_{j,max}^w$ (kg.h ⁻¹)	$\Delta m_{j,min}^{regeneração}$ (kg.h ⁻¹)
A	3,0	0,4	2,6
B	3,5	0,4	3,1

4.2.4 Implementação do DFA

A Figura 4.11 representa esquematicamente a realização do passo 2 do DFA a ser resolvido para o estudo de caso 2.

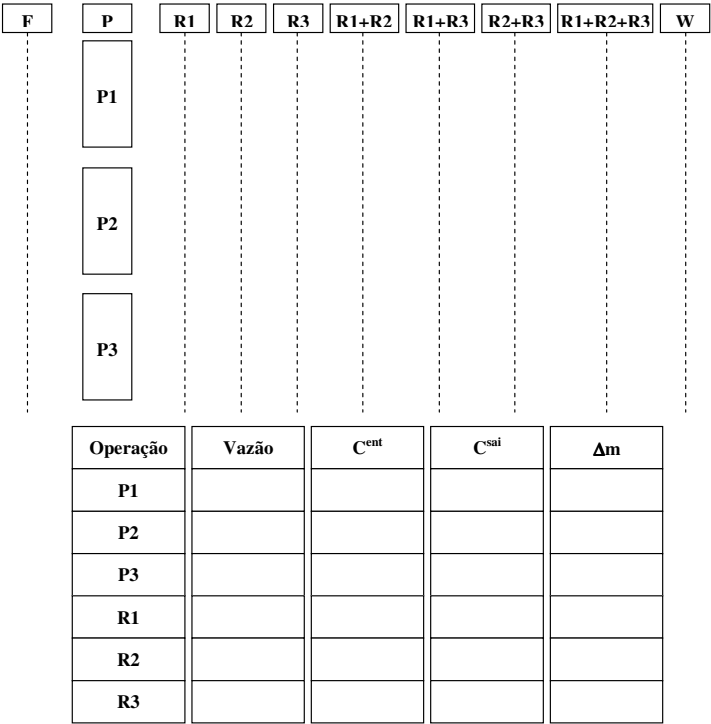


Figura 4.11 – Implementação do passo 2 do DFA para o estudo de caso 2

Como a operação 1 somente pode ser alimentada com água da fonte primária ($C_{j,máx}^{P2,ent}=0$ ppm para os contaminantes A e B), a primeira conexão do DFA é alimentar este processo com água primária e calcular o valor da concentração de saída tanto na unidade de processo como na saída dos processos regenerativos que podem receber a água da operação P1.

A saída do processo 1, alimentado apenas com água primária, disponibilizará para reúso direto nas unidades P2 e P3 uma vazão de 40 t.h⁻¹ com uma concentração característica ($C_A^{P1,sai}=25$ ppm e $C_B^{P1,sai}=37,5$ ppm).

Como a concentração de saída dos contaminantes da unidade de processo P1 está abaixo dos limites máximos admissíveis para as unidades de processo P2 e P3 ($C_{A,máx}^{P2,ent} = C_{A,máx}^{P3,ent} = 50$ ppm e $C_{A,máx}^{P2,ent} = C_{A,máx}^{P3,ent} = 50$ ppm), pode-se optar pelo reúso direto da unidade 1 para as unidades 2 e/ou 3, sem a necessidade de regeneração para a vazão mássica de 40 t.h^{-1} , não sendo necessário monitorar as correntes de envio de P1 para os processos regenerativos.

A Figura 4.12 ilustra as conexões remanescentes na superestrutura em análise, após os cálculos realizados para a unidade P1.

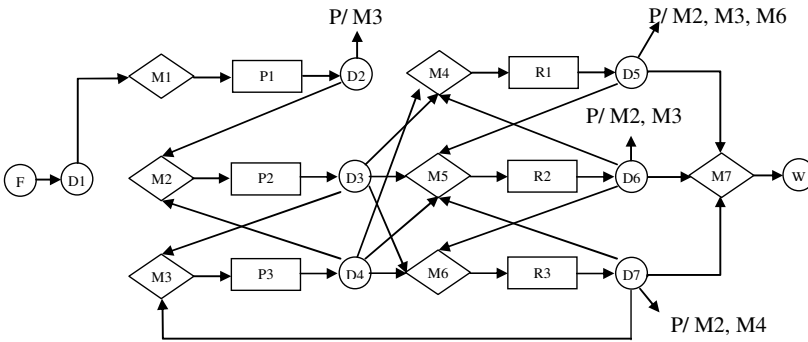


Figura 4.12 – Fluxograma de Processo do estudo de caso 2 (primeira atualização)

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam a implementação do passo 3 do DFA, relativa à mesma informação dada de forma sintetizada na Figura 4.13.

Para poder conhecer a concentração de saída em uma segunda unidade de processo é necessário atribuir um valor inicial para a concentração de entrada ou na unidade de processo P2 ou na unidade de processo P3.

A análise dos dados mostra que a unidade de processo P2 tem uma vazão menor que a unidade P3, sendo desta forma mais adequado assumir que a concentração limite de entrada seja mais facilmente atingível para esta unidade do que para a unidade de processo P3.

Inicialmente, assume-se então que os valores da concentração em ppm dos contaminantes A e B na saída da operação P2 sejam para ambos os contaminantes iguais a 70 ppm. Com a informação sobre a variação de concentração de contaminantes possível na unidade de processo 2, conhece-se o valor estimado para a concentração de entrada

$(C_A^{P2,ent}=50\text{ ppm e } C_A^{P2,ent}=50\text{ ppm}).$

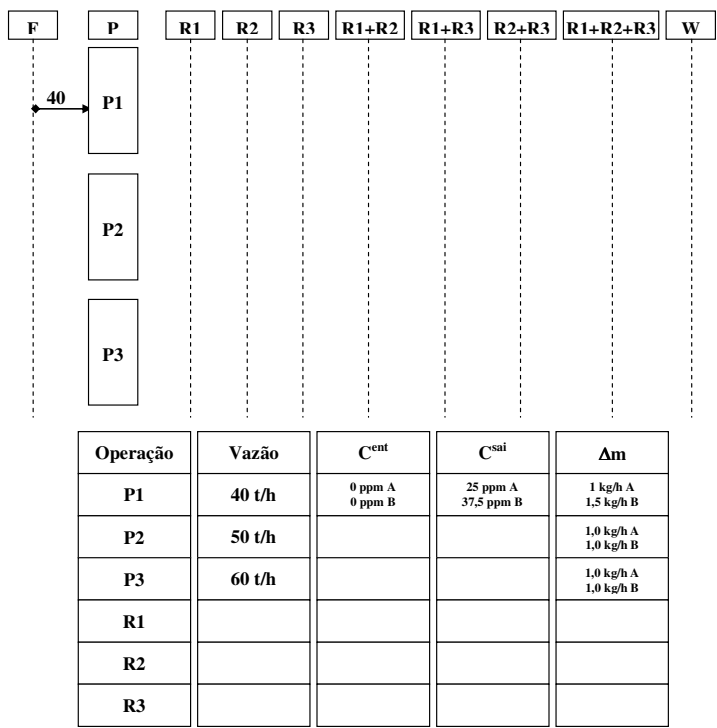


Figura 4.13 – Implementação do passo 3 do DFA para o estudo de caso 2

Uma vez estimada a concentração de contaminantes na entrada e na saída da unidade P2, precisa-se dispor no DFA todas as fontes de água conhecidas para poder balancear a entrada da operação P3; note-se que a primeira opção é utilizar a água de processo. A água regenerada só será utilizada, se necessário.

Uma primeira tentativa de calcular a concentração de entrada na unidade P3, sem utilizar a água regenerada, é apresentada na Figura 4.14.

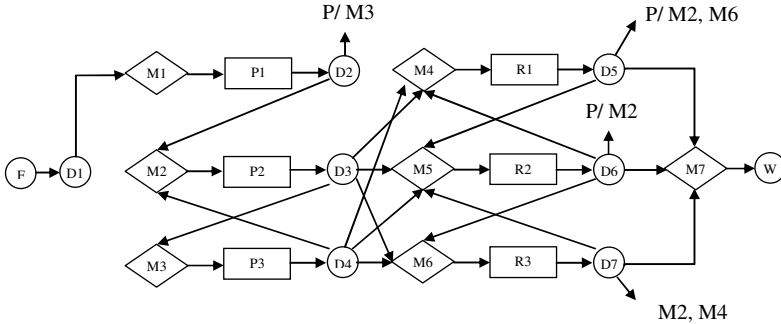


Figura 4. 14 – Fluxograma para o cálculo da concentração de entrada na unidade de processo P3 do estudo de caso 2

Busca-se nestes cálculos que ao menos um dos contaminantes atinja a sua concentração máxima na entrada da unidade P3, como forma de minimizar a necessidade de água regenerada.

Pode-se inserir estes dados atualizados no DFA, conforme apresentado na Figura 4.15.

Com a disponibilidade de água de processo sendo: 40 t.h⁻¹ oriundas de P1 (CA=25 ppm e CB=37,5 ppm), 50 t.h⁻¹ da unidade P2 (CA=70 ppm e CB=70 ppm), pode-se calcular o valor da concentração de entrada no processo 3, buscando atingir a máxima concentração de entrada nesta unidade. Pode-se escrever um sistema de equações levando em conta o balanço de massa no misturador 3 da Figura 4.15 para cada contaminante.

$$f^{D2,M3} \cdot C_A^{P1,sai} + f^{D3,M3} C_A^{P2,sai} = f^{M3,P3} C_A^{P3,ent} \quad (0.7)$$

$$f^{D2,M3} \cdot C_B^{P1,sai} + f^{D3,M3} C_B^{P2,sai} = f^{M3,P3} C_B^{P3,ent} \quad (0.8)$$

A investigação deste sistema permitirá identificar qual é o contaminante limitante para a entrada do processo 3, ou seja, aquele que atinge primeiro o valor limite de concentração na entrada do processo.

No sistema de Equações 4.7 e 4.8, verifica-se que o contaminante limitante é o contaminante B, sendo o fluxo de envio da unidade P1 para a unidade P3 igual a 36,923 t.h⁻¹ e da unidade P2 para a unidade P3 igual a 23,077 t.h⁻¹, totalizando as 60 t.h⁻¹ necessárias ao processo P3 com concentração na alimentação e na saída conhecidas.

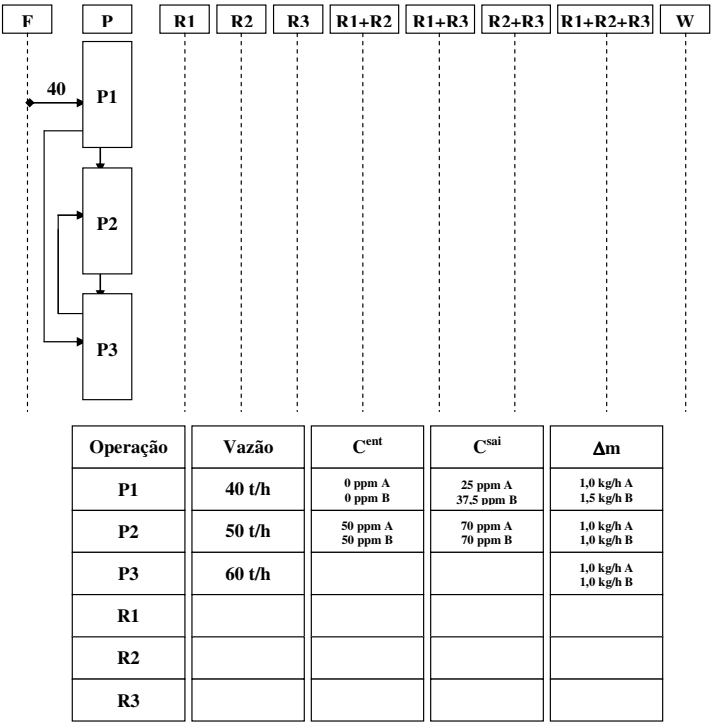


Figura 4.15 – Implementação do passo 4 do DFA para o estudo de caso 2, primeira atualização

A Figura 4.16 apresenta a primeira atualização do passo 5 do DFA, que permite determinar todos os fluxos de máximo reúso entre as unidades de processo, até o momento.

Ao enviar uma corrente para regeneração, é desejável que esta tenha alta concentração, caracterizando uma baixa vazão de efluente a ser tratada.

Com este procedimento não é necessário calcular a concentração de entrada ou saída em mais nenhuma unidade e pode-se focar agora as atenções na determinação das necessidades de regeneração dos contaminantes A e B.

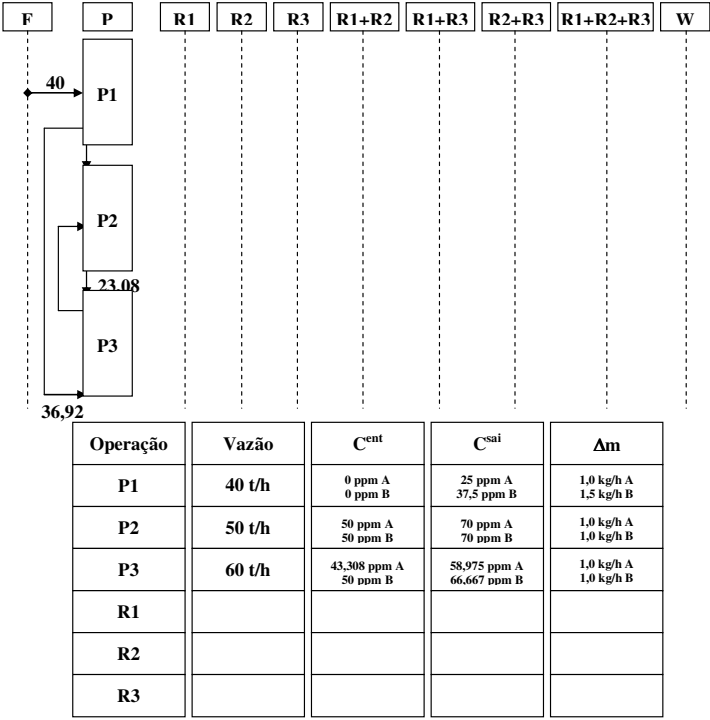


Figura 4.16 – Implementação do passo 5 do DFA para o estudo de caso 2, primeira atualização

Neste momento, o DFA deve fornecer a informação necessária para calcular a concentração de entrada na unidade 2 (estimada inicialmente como sendo 50 ppm de A e 50 ppm de B), para potencializar a obtenção de uma corrente concentrada a ser misturada com a corrente de saída do processo 1.

Conhecidas as concentrações de saída dos processos P1, P2 e P3, deve-se alocar prioritariamente as 3,077 t.h⁻¹ remanescentes da operação 1 para minimizar a necessidade de regeneração, potencializar o consumo de uma corrente do processo P3 e utilizar na medida do necessário apenas as correntes de saída dos regeneradores disponíveis.

Este se trata do problema clássico de alocação de recursos que pode ser resolvido por programação linear.

A primeira etapa de cálculo é representar as possibilidades de envio atualizando o passo 4 do DFA, conforme descrito na Figura 4.17.

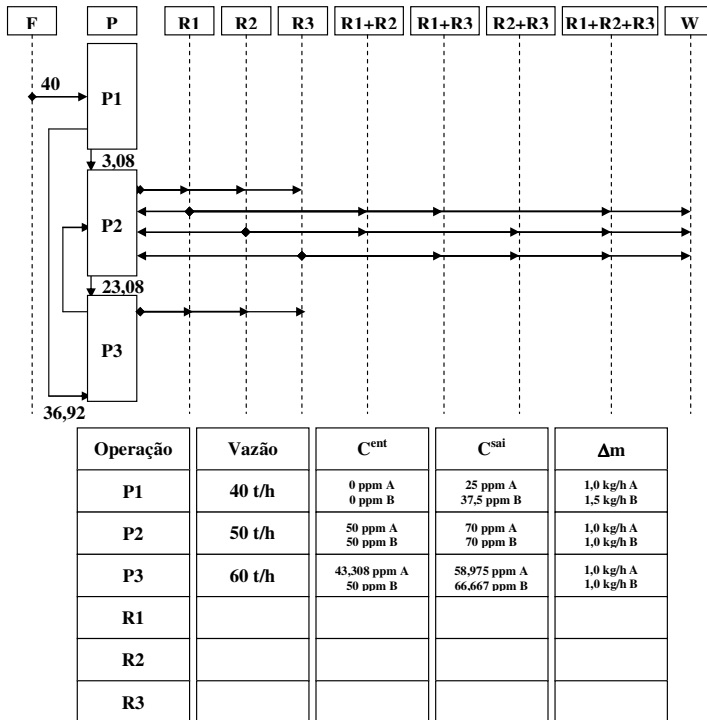


Figura 4.17 – Implementação do passo 4 do DFA para o estudo de caso 2, segunda atualização

A segunda etapa é escrever e resolver o problema de programação linear que calcule as conexões necessárias para que a unidade de processo 2 seja atendida em suas necessidades ($f^{P2} = 50 \text{ t.h}^{-1}$, $C_{A,máx}^{P2,ent} = 50 \text{ ppm}$, $CB_{A,máx}^{P2,ent} = 50 \text{ ppm}$), utilizando a disponibilidade de reúso do processo 1 e do processo 3. Toda saída de processo que não for alocada para outra unidade será obrigatoriamente enviada para o processo regenerativo. Não estará sendo analisada a condição de ciclo regenerativo para a unidade 2.

A Tabela 4.14 apresenta a solução obtida na resolução do problema linear de alocação das vazões de entrada do processo P2, tendo como função objetivo a minimização da necessidade de regeneração das correntes de processo.

Tabela 4.14 – Solução do problema de alocação das correntes regenerativas para o estudo de caso 2

Vazão [t.h ⁻¹]	Origem→ Destino	CA [ppm]	CB [ppm]
3,077	P1→P2	25,000	37,500
1,974	P2→R1	70,262	70,037
24,949	P2→R2	70,262	70,037
34,798	P3→P2	58,975	66,667
20,373	P3→R2	58,975	66,667
4,829	P3→R3	58,975	66,667
10,278	R1→W	1,202	18,988
29,722	R2→W	13,047	6,853
8,304	R2→R1	13,047	6,853
7,296	R2→P2	13,047	6,853
4,829	R3→P2	59,975	3,334

Para tratar as correntes de regeneração necessita-se resolver um segundo problema linear de alocação das correntes de descarte, para obter na saída uma corrente com 40 t.h⁻¹ e com concentração máxima de 10 ppm de A e de B, enviando do processo 2 para regeneração exatamente 26,923 t.h⁻¹ e do processo 3 para regeneração exatamente 25,202 t.h⁻¹.

A Tabela 4.15 apresenta o calculo da carga de contaminantes removida em pelos processos regenerativos.

Tabela 4.15 – Carga de contaminantes removida pelos processos regenerativos do problema de alocação das correntes para o estudo de caso 2

Regenerador	Vazão [t.h ⁻¹]	□C [ppm]		□m [kg.h ⁻¹]	
		A	B	A	B
R1	10,278	22,884	0,000	0,2352	0,0000
R2	45,322	52,187	61,674	2,3652	2,7952
R3	4,829	0,000	63,346	0,0000	0,3059

A Figura 4.18 resume o DFA resultante dos cálculos realizados no passo 5, necessários para determinar as características da corrente de descarte.

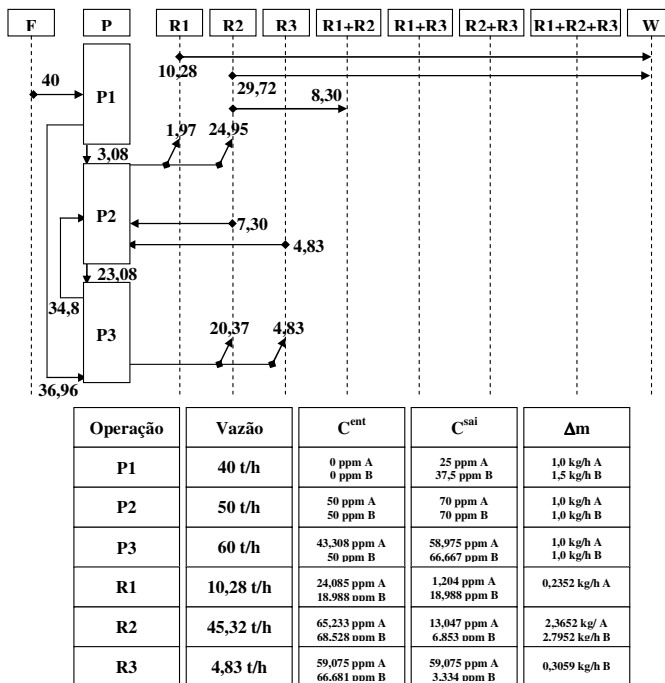


Figura 4.18 – Implementação do passo 5 do DFA para o estudo de caso 2, segunda atualização

A necessidade de água regenerada para o sistema do estudo de caso 3, aplicando o DFA, foi de $60,429 \text{ t.h}^{-1}$, com um custo do consumo de água primária e de instalação e operação das unidades regenerativas totalizando US\$ 461.468,70.

O fluxograma de processo com a solução proposta no DFA é apresentado na Figura 4.19. A partir do fluxograma foram calculadas as concentrações (Tabela 4.16) para cada espécie química.

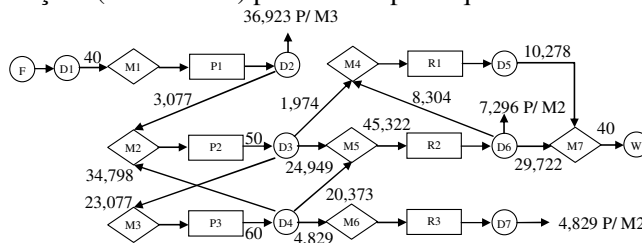


Figura 4.19 – Fluxograma de processo com a solução proposta aplicando o DFA para o estudo de caso 2

Tabela 4.16 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes de processo do estudo de caso 2, aplicando o DFA

Corrente	Vazão [t.h ⁻¹]	CA [ppm]	CB [ppm]
F,D1	40,000	0,000	0,000
D1,M1	40,000	0,000	0,000
D2,M2	3,077	25,000	37,500
D2,M3	36,923	25,000	37,500
D3,M3	23,077	70,262	70,037
D3,M4	1,974	70,262	70,037
D3,M5	24,949	70,262	70,037
D4,M2	34,798	59,075	66,681
D4,M5	20,373	59,075	66,681
D4,M6	4,829	59,075	66,681
D5,M7	10,278	1,202	18,988
D6,M2	7,296	13,047	6,853
D6,M4	8,304	13,047	6,853
D6,M7	29,722	13,047	6,853
D7,M2	4,829	59,075	3,334
M1,P1	40,000	0,000	0,000
M2,P2	50,000	50,262	50,037
M3,P3	60,000	42,408	50,014
M4,R1	10,278	24,035	18,988
M5,R2	45,322	65,233	68,528
M6,R3	4,829	59,075	66,681
M7,W	40,000	10,003	9,971
P1,D2	40,000	25,000	37,500
P2,D3	50,000	70,262	70,037
P3,D4	60,000	59,079	66,681
R1,D5	10,278	1,202	18,988
R2,D6	45,322	13,047	6,853
R3,D7	4,829	59,075	3,334

Pode-se observar na Tabela 4.16 (destacado em negrito) que alguns valores de concentração ultrapassaram marginalmente os limites máximos admissíveis para a concentração máxima na entrada das unidades de processo e, conseqüentemente, violaram também a condição de concentração máxima de saída. Mesmo com estes pequenos desvios apresentados a solução apresentada pelo procedimento DFA proposto pode ser utilizada como valor inicial para a melhoria da solução

utilizando-se o software GAMS.

4.2.5 Melhoria da solução do estudo de caso 3 utilizando o GAMS

Em todas as simulações apresentadas a seguir foi utilizado o algoritmo de programação não linear SNOPT para resolução do código computacional implementado no estudo de caso 2.

4.2.5.1 Verificação dos dados do trabalho de Grossmann e Karuppiah (2006)

A primeira etapa na melhoria da solução foi utilizar o código computacional para verificar a solução apresentada por Grossmann e Karuppiah (2006) e calcular o custo envolvido na operação, como forma de calibrar e eliminar previamente a ocorrência de erros associados à programação. A solução proposta por Grossmann e Karuppiah (2006) está representada na Figura 4.20, onde se pode identificar claramente todas as vazões mássicas envolvidas.

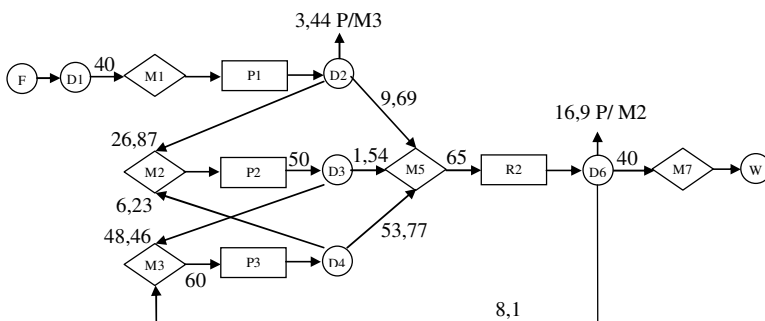


Figura 4.20 – Fluxograma de processo com a solução proposta por Grossmann e Karuppiah (2006) no estudo de caso 2

A partir de um balanço de massa nas unidades de processo foram calculadas as concentrações relatadas na Tabela 4.17. Deve-se ressaltar o nível de água regenerada para fins de comparações futuras, o qual totalizou 65 t.h⁻¹.

Tabela 4.17 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes de processo do estudo de caso 2, aplicando PDG

Corrente	Vazão [t.h ⁻¹]	CA [ppm]	CB [ppm]
F,D1	40,000	0,000	0,000
D1,M1	40,000	0,000	0,000
D2,M2	26,870	25,000	37,500
D2,M3	3,440	25,000	37,500
D2,M5	9,590	25,000	37,500
D3,M3	48,460	43,625	49,459
D3,M5	1,540	43,625	49,459
D4,M2	6,230	54,683	59,518
D4,M5	53,770	54,683	59,518
D6,M2	16,900	9,989	5,592
D6,M3	8,100	9,989	5,592
D6,M7	40,000	9,989	5,592
M1,P1	40,000	0,000	0,000
M2,P2	50,000	23,625	29,459
M3,P3	60,000	38,016	42,851
M5,R2	65,000	49,946	55,922
M7,W	40,006	9,989	5,592
P1,D2	40,002	25,000	37,500
P2,D3	50,002	43,625	49,459
P3,D4	60,002	54,683	59,518
R2,D6	65,000	9,989	5,592

O custo envolvido na captação de água primária e tratamento regenerativo proposto na Tabela 4.17 totalizou US\$ 381.759,21, indicado como mínimo global no trabalho de Grossmann e Karupiah (2006). Estes valores são compatíveis com os apresentados por Grossmann e Karupiah (2006) e validaram a utilização do código computacional para fazer uma busca tanto em nível de menor custo como em nível de menor vazão a ser regenerada.

4.2.5.2 Minimização de custo

Utilizou-se a configuração proposta pelo DFA (Tabela 4.17) para investigar o menor nível de custo para o processo. A Figura 4.21 indica a configuração das correntes de processo.

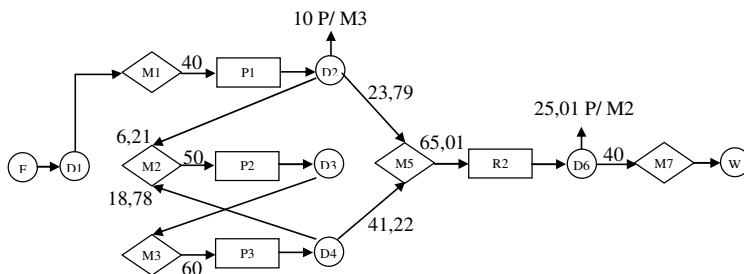


Figura 4.21 – Fluxograma de processo (proposto a partir do DFA) no nível de mínimo custo para o estudo de caso 2

A Tabela 4.18 apresenta os valores calculados para as concentrações de contaminantes nas correntes apresentadas na Figura 4.21.

Tabela 4.18 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes estudo de caso 2, minimizando o custo de processo

Corrente	Vazão [t.h ⁻¹]	CA [ppm]	CB [ppm]
F,D1	40,000	0,000	0,000
D1,M1	40,000	0,000	0,000
P1,D2	40,002	24,998	37,498
D2,M2	6,214	24,998	37,498
D2,M3	9,998	24,998	37,498
D2,M5	23,791	24,998	37,498
P2,D3	50,002	52,302	52,500
D3,M3	50,002	52,302	52,500
P3,D4	60,002	64,417	66,664
D4,M2	18,782	64,417	66,664
D4,M5	41,220	64,417	66,664
R2,D6	65,011	9,998	5,599
D6,M2	25,004	9,998	5,599
D6,M7	40,006	9,998	5,599
M1,P1	40,000	0,000	0,000
M2,P2	50,000	32,304	32,502
M5,R2	60,000	49,992	55,991
M7,W	40,006	9,998	5,599

A configuração proposta apresentou exatamente o mesmo nível de custo apresentado no trabalho de Grossmann e Karupiah (2006), ou seja: U\$ 381.759,21. Este resultado indica que existe mais de uma maneira de operar neste nível de custo e ressalta a importância dos valores iniciais sobre a trajetória de busca e convergência dos resultados computacionais.

4.2.5.3 Minimização da vazão regenerada

O código computacional foi utilizado na sequência para buscar o menor nível de vazão regenerada, tendo com valores iniciais da busca os valores da Tabela 4.17.

O fluxograma de processo da Figura 4.22 mostra os valores das vazões mássicas calculadas no código computacional e a Tabela 4.19 apresenta os valores respectivos das concentrações de contaminantes em todas estas correntes.

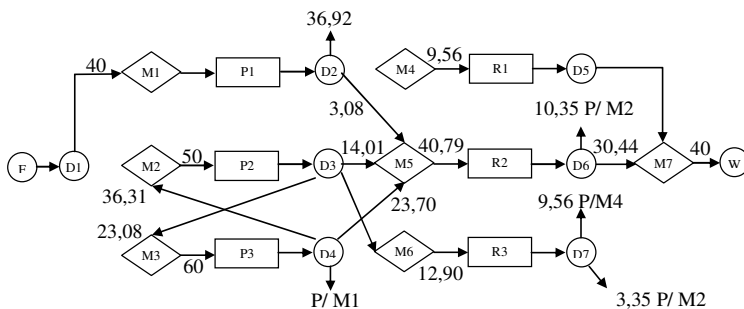


Figura 4.22 – Fluxograma de processo otimizado no estudo de caso 2 para mínima vazão regenerada

Para operacionalizar a solução proposta na Tabela 4.19, têm-se um custo de U\$ 455.820,73 e uma vazão de água regenerada de 63,258 t.h⁻¹. Comparando-se com a solução proposta no nível de mínimo custo, têm-se uma elevação de custo de 19,4 % para uma redução de vazão regenerada de 2,7%.

É necessário definir para cada caso qual é o parâmetro mais importante para ser minimizado, tais como vazão, custo, etc. Para cada parâmetro selecionado, ter-se-á uma rede de água diferente.

Tabela 4.19 – Valores das vazões e concentrações de contaminantes nas correntes de processo do estudo de caso 2, minimizando a vazão regenerada

Corrente	Vazão [t.h ⁻¹]	CA [ppm]	CB [ppm]
F,D1	40,000	0,000	0,000
D1,M1	40,000	0,000	0,000
P1,D2	40,002	24,998	37,498
D2,M3	36,918	24,998	37,498
D2,M5	3,084	24,998	37,498
P2,D3	50,002	69,997	69,997
D3,M3	23,082	69,997	69,997
D3,M5	14,015	69,997	69,997
D3,M6	12,905	69,997	69,997
P3,D4	60,002	58,974	66,664
D4,M2	36,307	58,974	66,664
D4,M5	23,695	58,974	66,664
T1,D5	9,559	3,500	20,956
D5,M7	9,559	3,500	20,956
T2,D6	40,794	12,038	6,560
D6,M2	10,346	12,038	6,560
D6,M7	30,448	12,038	6,560
T3,D7	12,905	69,997	3,500
D7,M2	3,347	69,997	3,500
D7,M4	9,559	69,997	3,500
M1,P1	40,000	0,000	0,000
M2,P2	50,000	50,000	50,000
M3,P3	60,000	42,309	50,000
M4,R1	9,559	69,997	3,500
M5,R2	40,794	60,192	65,604
M6,R3	12,905	69,997	69,997
M7,W	40,006	9,998	10,000

4.3 Estudo de caso 3

O estudo de caso 3 aborda uma rede de água de uma refinaria de petróleo proposta por Koppol *et al.* (2003). O processo é caracterizado por seis operações de interesse que consomem/usam água.

As operações envolvidas, com suas respectivas cargas mássicas e concentrações máximas de entrada e saída, estão apresentadas na Tabela 4.20.

Considerando que em cada operação a água na entrada possui $C_j^{p,ent}=0$ ppm para todos os compostos, a vazão mínima requerida em cada operação é apresentada na Tabela 4.21.

Estes cálculos são feitos para verificar a demanda de água nas operações, sem aplicar nenhuma estratégia de reúso de água.

Tabela 4. 20 - Dados das operações da rede de água do estudo de caso de uma refinaria de petróleo.

Operação	Contaminantes	$C_j^{p,ent}$ (ppm)	$C_j^{p,sai}$ (ppm)	Δm_j^p (Kg.h ⁻¹)	f^p (t.h ⁻¹)
1	A (saís)	300	500	0,18	0,90
	B (orgânicos)	50	500	1,20	2,667
	C (H ₂ S)	5000	11000	0,75	0,125
	D (Amônia)	1500	3000	0,10	0,0666
2	A (saís)	10	200	3,61	19
	B (orgânicos)	1	4000	100,00	25
	C (H ₂ S)	0	500	0,25	0,5
	D (Amônia)	0	1000	0,80	0,8
3	A (saís)	10	1000	0,60	0,06
	B (orgânicos)	1	3500	30,00	8,57
	C (H ₂ S)	0	2000	1,50	0,750
	D (Amônia)	0	3500	1,00	0,285
4	A (saís)	100	400	2,00	6,667
	B (orgânicos)	200	6000	60,00	10,34
	C (H ₂ S)	50	2000	0,80	0,41
	D (Amônia)	1000	3500	1,00	0,4
5	A (saís)	85	350	3,80	14,33
	B (orgânicos)	200	1800	45,00	28,12
	C (H ₂ S)	300	6500	1,10	0,177
	D (Amônia)	200	1000	2,00	2,5
6	A (saís)	1000	9500	120,00	14,11
	B (orgânicos)	1000	6500	480,00	87,27
	C (H ₂ S)	150	450	1,50	5
	D (Amônia)	200	400	0,00	0

Tabela 4.21 - Vazões requeridas pelas operações das redes de água sem reúso

Operação	f^p (t.h ⁻¹)
1	2,4
2	25,0
3	8,57
4	10,0
5	25,0
6	73,846
Total	144,816

4.3.1 Máximo reúso

O estudo deste caso foi realizado em diferentes etapas, sendo que a primeira abordagem do problema foi na direção de reduzir o consumo de água e geração de efluentes, em redes sem regeneração através da técnica do diagrama de fonte de água (DFA).

A partir da análise dos dados de carga mássica das operações (Δm), foram calculadas as vazões requeridas em cada operação e para cada contaminante. Nesta análise observa-se que o contaminante B é o contaminante de escolhido como o de referência, uma vez que ele é determinante para o ajuste das vazões de processo. Como este contaminante necessita de uma maior vazão para sua remoção em cada processo, conclui-se que, quando ele for satisfeito, as demais concentrações iniciais dos outros contaminantes presentes terão maior flexibilidade em atingir às restrições de saída em cada processo.

O diagrama de processo simbolizando as possibilidades de conexões através da distribuição de água primária, passagem pelas unidades de processo, possibilidades de reúso direto e envio das correntes para descarte é representado na Figura 4.23.

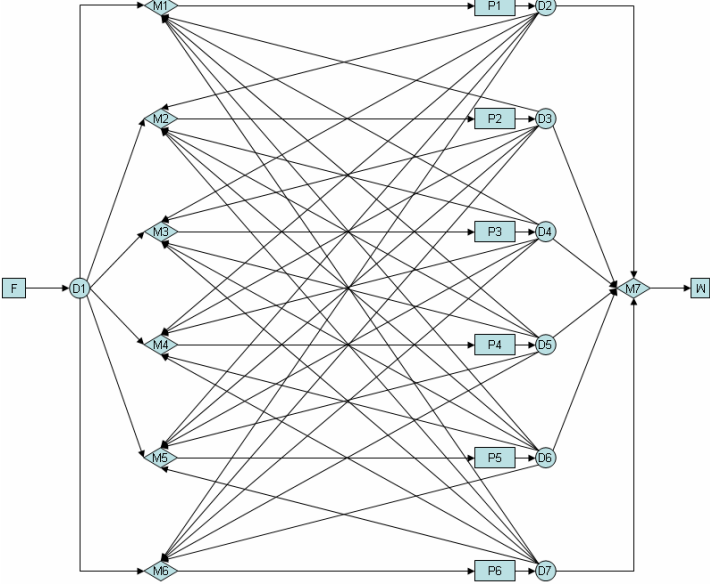


Figura 4.23 – Diagrama de processo estudado no caso 1

Na Figura 4.24 é apresentado o fluxograma resultante da aplicação da metodologia DFA para o caso em estudo.

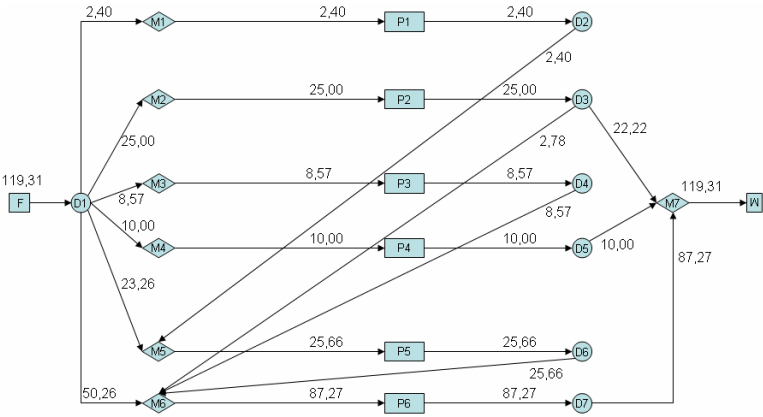


Figura 4.24 - Rede de transferência de massa, considerando o contaminante B como referência

A Tabela 4.22 destaca o cálculo das concentrações de contaminantes nas respectivas correntes. Conforme se pode observar, na Tabela 4.22, o consumo de água pura foi de 119,3 t.h⁻¹, resultado similar ao encontrado por Faria *et al.* (2004).

Tabela 4.22 - Configuração da rede para a solução proposta no caso em estudo, na condição de máximo reúso

Corrente	f [t.h ⁻¹]	C_A [ppm]	C_B [ppm]	C_C [ppm]	C_D [ppm]
F,D1	119,31	0,00	0,00	0,00	0,00
D1,M1	2,40	0,00	0,00	0,00	0,00
D1,M2	25,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D1,M3	8,57	0,00	0,00	0,00	0,00
D1,M4	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D1,M5	23,26	0,00	0,00	0,00	0,00
D1,M6	50,26	0,00	0,00	0,00	0,00
D2,M5	2,40	75,00	500,00	312,50	41,67
D3,M6	2,78	144,40	4000,00	10,00	32,00
D3,M7	22,22	144,40	4000,00	10,00	32,00
D4,M6	8,57	70,00	3500,00	175,00	116,67
D5,M7	10,00	200,00	6000,00	80,00	100,00
D6,M6	25,66	155,07	1800,00	72,08	81,82
D7,M7	87,27	1432,07	5902,92	19,00	23,85
M1,P1	2,40	0,00	0,00	0,00	0,00
M2,P2	25,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M3,P3	8,57	0,00	0,00	0,00	0,00
M4,P4	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M5,P5	25,67	7,02	46,76	29,23	3,90
M6,P6	87,27	57,07	402,92	1,81	23,85
M7,W	119,31	1089,51	5557,18	22,43	31,74
P1,D2	2,40	75,00	500,00	312,50	41,67
P2,D3	25,00	144,40	4000,00	10,00	32,00
P3,D4	8,57	70,00	3500,00	175,00	116,67
P4,D5	10,00	200,00	6000,00	80,00	100,00
P5,D6	25,67	155,07	1800,00	72,08	81,82
P6,D7	87,27	1432,07	5902,92	19,00	23,85

Quando comparado ao processo sem a utilização do reúso direto ($144,816 \text{ t.h}^{-1}$ – Tabela 4.21), a redução no consumo de água primária foi de 17,6 %. No trabalho de Faria *et.al.* (2004) já foi realizada a implementação deste estudo de caso no software GAMS. Assim, é possível avaliar diretamente a qualidade da solução apresentada pelo DFA com aquela obtida pelo uso de um programa comercial de otimização. Comparativamente, este trabalho chegou aos mesmos resultados para o estudo da rede de máximo reúso direto, validando o emprego da metodologia DFA para esta aplicação.

4.3.2 Reúso com regeneração

Buscando reduzir ainda mais o consumo de água pura da refinaria de petróleo, analisou-se também a rede com a presença dos processos regenerativos.

Na Tabela 4.23 são apresentados diferentes métodos de regeneração, sendo que cada um é específico para um ou mais contaminantes.

Tabela 4.23 - Dados de processos regenerativos da rede de água do estudo de caso de uma refinaria de petróleo

Processo Regenerativo	Contaminantes	$C_j^{r,sai}$ (ppm)	Custo (U\$.t ⁻¹)
1 (separador API, seguido por carvão Ativado)	A (sais)	Não tratado	0,12
	B (orgânicos)	50	
	C (H ₂ S)	Não tratado	
	D (Amônia)	Não tratado	
2 (Osmose reversa)	A (sais)	20	0,56
	B (orgânicos)	Não tratado	
	C (H ₂ S)	Não tratado	
	D (Amônia)	Não tratado	
3 (“Stripper” Chevron)	A (sais)	Não tratado	1,00
	B (orgânicos)	Não tratado	
	C (H ₂ S)	5	
	D (Amônia)	30	

distribuição para a solução obtida no caso em estudo.

Tabela 4.24 - Configuração da rede para a solução obtida pelo DFA para a regeneração *end of pipe* no estudo de caso 1

Corrente	f [t.h ⁻¹]	C_A [ppm]	C_B [ppm]	C_C [ppm]	C_D [ppm]
F,D1	33,57	0,00	0,00	0,00	0,00
D1,M2	25,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D1,M3	8,57	0,00	0,00	0,00	0,00
D2,M5	2,67	117,42	469,44	285,90	67,45
D3,M6	1,76	144,40	4000,00	10,00	32,00
D3,M7	23,24	144,40	4000,00	10,00	32,00
D4,M6	8,57	70,00	3500,00	175,00	116,67
D5,M7	10,08	248,41	5972,38	84,36	129,21
D6,M6	26,40	200,13	1765,82	72,47	109,20
D7,M7	53,70	1474,33	6470,35	59,39	62,51
D7,M8	33,57	1474,33	6470,35	59,39	62,51
D8,M1	2,67	50,00	20,00	5,00	30,00
D8,M4	10,08	50,00	20,00	5,00	30,00
D8,M5	23,73	50,00	20,00	5,00	30,00
D8,M6	50,54	50,00	20,00	5,00	30,00
M1,P1	2,67	50,00	20,00	5,00	30,00
M2,P2	25,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M3,P3	8,57	0,00	0,00	0,00	0,00
M4,P4	10,08	50,00	20,00	5,00	30,00
M5,P5	26,40	56,19	61,28	30,80	33,44
M6,P6	87,27	99,28	970,17	42,21	62,51
M7,R1	87,02	977,14	268,12	0,26	35,14
M8,W	33,57	1474,33	6470,35	59,39	62,51
P1,D2	2,67	117,42	469,44	285,90	67,45
P2,D3	25,00	144,40	4000,00	10,00	32,00
P3,D4	8,57	70,00	3500,00	175,00	116,67
P4,D5	10,08	248,41	5972,38	84,36	129,21
P5,D6	26,40	200,13	1765,82	72,47	109,20
P6,D7	87,27	1474,33	6470,35	59,39	62,51
R1,R2	87,02	977,14	50,00	0,26	35,14
R2,R3	87,02	20,00	50,00	0,26	35,14
R3,D8	87,02	20,00	50,00	5,00	30,00

O valor do consumo de água usando-se a regeneração *end of pipe* proposta (33,57 t.h⁻¹) representa uma redução de 71,8% quando comparada com o caso de máximo reúso das correntes de processo (119,31 t.h⁻¹).

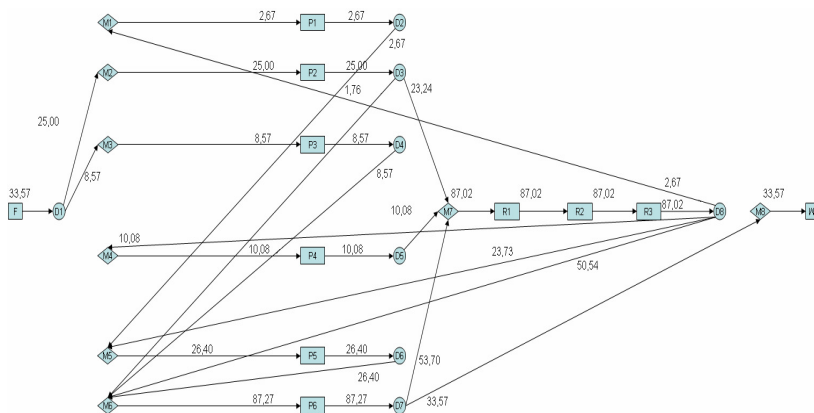


Figura 4.26 - Rede de transferência de massa, considerando o contaminante B como referência, na regeneração *end of pipe* no estudo de caso 1.

4.3.4 Regeneração interna ao processo

O objetivo principal da aplicação de um processo de regeneração diferenciada é reduzir ainda mais o resultado obtido no tratamento *end of pipe*, diminuindo a valores mínimos a necessidade de tratamento para cada contaminante. A redução de valor do custo de tratamento se dá ao tratar especificamente cada um dos contaminantes, removendo apenas o excesso de concentração que é exigido para a concentração nas correntes de entrada dos processos químicos e de descarte.

O processo químico em estudo com as possibilidades de conexões das correntes entre distribuição da água primária, processamento, regeneração e descarte é apresentado na Figura 4.27.

Aplicando-se a técnica do diagrama de fonte de água, visando minimizar a utilização de água pura (0 ppm) e a quantidade de água regenerada nos processos, obtiveram-se as seguintes vazões de água regenerada:

- 87,79 t.h⁻¹ de água regenerada no regenerador 1;
- 37,93 t.h⁻¹ utilizada no regenerador 2;

- 14,02 t.h⁻¹ no regenerador 3;

A Figura 4.28 apresenta o fluxo mássico nas correntes de processo propostas pela aplicação da metodologia DFA, considerando-se o contaminante B como referência em todos os processos.

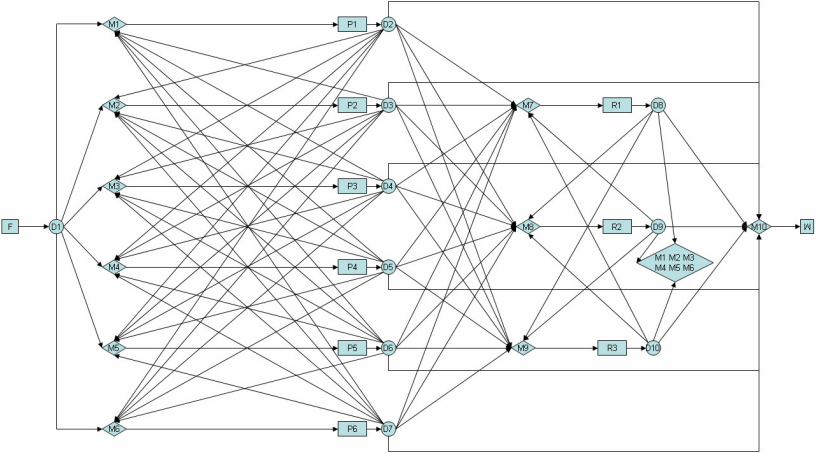


Figura 4.27 – Fluxograma do processo de regeneração diferenciada estudado no caso 1

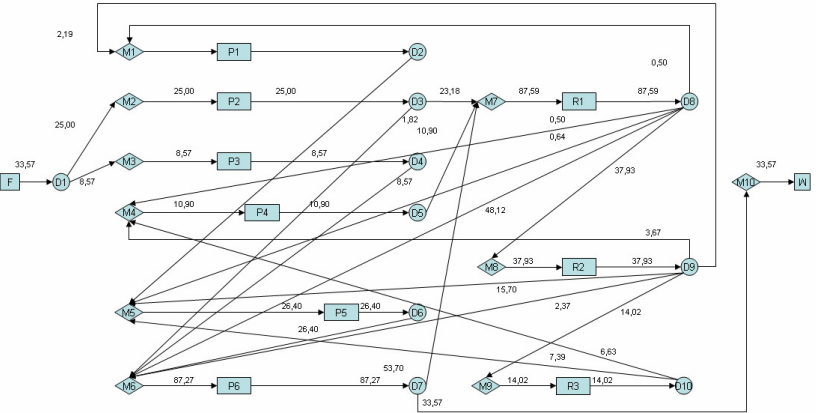


Figura 4.28 - Rede de transferência de massa, considerando o contaminante B como referência, utilizando regeneração diferenciada com reciclo

Uma vez determinado o fluxo mássico nas correntes de processo, as concentrações nestas correntes foram determinadas fazendo-se os balanços de massa nos misturadores, divisores de corrente, unidades de processo, unidades de regeneração e caracterização da corrente de alimentação.

No processo de cálculo foi utilizado o software GAMS, versão de estudante, para resolver o problema não-linear de cálculo das concentrações, que tem uma complexidade adicional que é fruto das correntes regeneradas que voltam ao processo, sem que se tenha a informação sobre a concentração nas correntes para todos os contaminantes.

Em função dos arredondamentos feitos para informar os valores das concentrações e das correntes de processo com três casas decimais no software de otimização, os valores em algumas correntes ficaram marginalmente acima das especificações de entrada nas operações.

Os valores calculados das concentrações das correntes propostas na Figura 4.28 são apresentados na Tabela 4.25.

Destaca-se na Tabela 4.25 em **negrito** os valores das concentrações que violam os valores máximos para a entrada e/ou saída das unidades de processo. Para a maioria das situações descritas, estes desvios encontrados são considerados pequenos e provavelmente são resultado dos resíduos acumulados ao longo dos balanços feitos nos misturadores, divisores de corrente e equipamentos de processo.

O caso mais crítico foi a entrada da operação 5 (corrente de entrada M5,P5), onde o contaminante A entrou com 88,639 ppm quando o máximo permitido para a entrada era 85 ppm. Para contornar este tipo de problema é necessário atualizar constantemente o cálculo em cenários multicontaminantes com regeneração diferenciada, verificando as informações de processo e monitorando se alguma restrição está sendo violada à medida que o cálculo do DFA avança.

Na Tabela 4.26, estão apresentados os resultados obtidos por este estudo de caso, referentes ao mínimo consumo de água, e as soluções obtidas por Faria *et al.* (2004) e Koppol *et al.* (2003). Na Tabela 4.27, é apresentada a análise dos custos para cada resultado obtido.

No estudo deste caso com regeneração foi encontrado um consumo de água pura de 33,57 t.h⁻¹, resultado este similar ao encontrado por Koppol *et al.* (2003) e Faria *et al.* (2004). Conforme pode ser observado na Tabela 4.26, existe uma diferença nas configurações das redes de envio de água para os diferentes regeneradores.

Tabela 4.25 - Configuração da distribuição de água para a solução obtida na regeneração diferenciada dos contaminantes.

Corrente	f [t.h ⁻¹]	C_A [ppm]	C_B [ppm]	C_C [ppm]	C_D [ppm]
F,D1	33,57	0,00	0,00	0,00	0,00
D1,M2	25,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D1,M3	8,57	0,00	0,00	0,00	0,00
D2,M5	2,67	355,51	499,44	380,85	135,86
D3,M6	23,18	144,40	4000,00	10,00	32,00
D3,M7	1,82	144,40	4000,00	10,00	32,00
D4,M6	8,57	70,01	3500,58	175,03	116,69
D5,M7	10,90	268,98	5554,13	114,67	147,64
D6,M6	26,40	232,58	1800,00	143,44	158,81
D7,M7	53,70	2256,26	6500,80	135,80	117,10
D7,M10	33,57	2256,26	6500,80	135,80	117,10
D8,M1	0,50	1451,65	50,00	99,95	98,41
D8,M4	0,50	1451,65	50,00	99,95	98,41
D8,M5	0,64	1451,65	50,00	99,95	98,41
D8,M6	48,12	1451,65	50,00	99,95	98,41
D8,M8	37,93	1451,65	50,00	99,95	98,41
D9,M1	2,17	20,00	50,00	99,95	98,41
D9,M4	3,67	20,00	50,00	99,95	98,41
D9,M5	15,70	20,00	50,00	99,95	98,41
D9,M6	2,37	20,00	50,00	99,95	98,41
D9,M9	14,02	20,00	50,00	99,95	98,41
D10,M4	6,63	20,00	50,00	5,00	30,00
D10,M5	7,39	20,00	50,00	5,00	30,00
M1,P1	2,67	288,10	50,00	99,95	98,41
M2,P2	25,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M3,P3	8,57	0,00	0,00	0,00	0,00
M4,P4	10,90	86,49	49,54	41,28	55,90
M5,P5	26,40	88,64	95,45	101,78	83,05
M6,P6	87,27	881,21	1000,62	118,61	117,10
M7,R1	87,79	1451,65	5722,21	99,95	98,41
M8,R2	37,93	1451,65	50,00	99,95	98,41
M9,R3	14,02	20,00	50,00	99,95	98,41
M10W	33,57	2256,26	6500,80	135,80	117,10
P1,D2	2,67	355,51	499,44	380,85	135,86
P2,D3	25,00	144,40	4000,00	10,00	32,00
P3,D4	8,57	70,01	3500,58	175,03	116,69
P4,D5	10,90	268,97	5554,13	114,67	147,64
P5,D6	26,40	232,58	1800,00	143,44	158,80
P6,D7	87,27	2256,26	6500,80	135,80	117,10
R1,D8	87,79	1451,65	50,00	99,95	98,41
R2,D9	37,93	20,00	50,00	99,95	98,41
R3,D10	14,02	20,00	50,00	5,00	30,00

Tabela 4.26 - Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados da literatura.

Referência	Abordagem	f^F (t.h ⁻¹)	f^{R1} (t.h ⁻¹)	f^{R2} (t.h ⁻¹)	f^{R3} (t.h ⁻¹)
Faria <i>et al.</i> (2004)	Rede sem reuso	144,81	---	---	---
	Sem regeneração	119,33	---	---	---
	Com regeneração	33,57	94,91	37,83	12,36
	Com regeneração Minimizando custo	33,57	87,70	34,32	5,55
Koppol <i>et al.</i> (2003).	Sem regeneração	119,33	---	---	---
	Regeneração <i>end of pipe</i>	33,571	93,96	93,96	93,96
	Com Regeneração	33,571	80,94	33,74	35,84
Resultados deste Trabalho (2007).	Rede sem reuso	144,81	---	---	---
	Sem regeneração	119,3	---	---	---
	Regeneração <i>end of pipe</i>	33,57	87,02	87,02	87,02
	Regeneração diferenciada	33,57	87,79	37,93	14,02

Com relação ao processo de regeneração *end of pipe*, a vazão regenerada foi inferior à apresentada na literatura. Isto se deve a uma melhor distribuição e aproveitamento das correntes antes do envio para a regeneração, acarretando em uma redução de 5,44% no custo de regeneração, conforme pode ser observado na Tabela 4.27.

Tabela 4.27 - Comparação entre os custos obtidos neste trabalho e os resultados da literatura

Referência	Abordagem	Água primária (U\$)	R 1 (U\$)	R 2 (U\$)	R 3 (U\$)	Total (U\$)
Faria <i>et al.</i> (2004)	Rede sem reúso	2.432.892	---	---	---	---
	Sem regeneração	2.004.778	---	---	---	---
	Regeneração <i>end of pipe</i>	563.993	95.666	177.971	103.832	941.463
	Regeneração Diferenciada	563.993	88.401	161.465	46.662	860.520
Koppol <i>et al.</i> (2003).	Sem regeneração	2.004.778	---	---	---	---
	Regeneração <i>end of pipe</i>	563.993	94.708	441.969	789.230	1.889.900
	Regeneração Diferenciada	563.993	81.593	158.698	301.022	1.105.307
Resultados deste Trabalho (2007).	Rede sem reúso	2.432.892	---	---	---	---
	Sem regeneração	2.004.778	---	---	---	---
	Regeneração <i>end of pipe</i>	563.993	87.716	409.342	730.968	1.792.019
	Regeneração Diferenciada	563.993	88.492	178.423	117.768	948.676

Os resultados apresentados por Faria *et al.* (2004) sem considerar o mínimo custo, a totalidade de água que passa pelos regeneradores foi 145,1 t.h⁻¹, enquanto que neste trabalho foi de 139,74 t.h⁻¹, resultando numa redução de água regenerada de 9%.

Na metodologia do DFA o custo não é considerado na função objetivo, sendo este calculado após a distribuição das correntes dentro do processo. A metodologia mostrou-se eficaz na otimização de redes de água, gerando inúmeras propostas para o reúso e regeneração das correntes aquosas, reduzindo o consumo de água primária e a necessidade de regeneração das correntes aquosas. Conforme pode ser observado na Figura 4.28, foram distribuídas de forma individualizada as correntes para os regeneradores, buscando-se um menor envio ao regenerador 3, que tem um custo mais elevado de tratamento, não

garantindo, no entanto, a obtenção de uma rede economicamente ideal, como pode ser observado ao comparar estes resultados com os obtidos por Faria *et al.* (2004), que tem a minimização de custo como função objetivo. O custo encontrado por Faria *et al.* (2004) foi 9,3% inferior ao obtido com a aplicação da técnica do DFA.

4.3.5 Conclusão do estudo de caso 3

A minimização do consumo de água pode ser obtida a partir de diferentes configurações da rede, sendo que cada uma influencia diretamente no custo de operação da mesma. Desta forma a avaliação do cenário escolhido para implementação da modificação de configuração da rede sempre deve estar apoiada em estudo técnico-financeiro que permita obter a melhor relação custo - benefício para o processo.

A metodologia do Diagrama de Fonte de Água (DFA) mostrou-se uma ferramenta eficaz para análise das redes de água nas configurações de máximo reúso, regeneração *end of pipe* e regeneração diferenciada.

Os resultados obtidos pelo método DFA foram bastante satisfatórios e semelhantes a outros métodos mais complexos apresentados na literatura. A redução do consumo de água, utilizando o máximo reúso, em comparação com a rede sem reúso foi de 17,61%.

Quando a rede sem reúso é comparada com a rede proposta utilizando a regeneração diferenciada, foi obtida uma redução de 76,81% na necessidade de captação de água da fonte.

A regeneração diferenciada foi a rota mais atrativa, em relação à regeneração *end of pipe*, considerando o reúso de água com processos regenerativos, ou seja, dentre todas as alternativas estudadas, foi a que apresentou tanto a menor captação de água primária quanto a que representou o menor custo de regeneração.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho, o Diagrama de Fontes de Água foi estudado e adaptado para a análise de processos multicontaminantes na presença de regeneração diferenciada. O objetivo foi utilizar o método heurístico para estabelecer os valores de operação da rede próximos ao valor do ótimo global, o que é conseguido pela aplicação da seqüência de passos descritos no método.

O DFA não trabalha para garantir o alcance do ótimo global, mas permite sistematicamente aperfeiçoar a solução encontrada. Ao final do processo de busca com o Diagrama de Fontes de Água, os cenários da rede são gerados, sendo verificadas as vazões e concentrações que determinam o atendimento a todas as restrições de processo.

A resposta obtida com o DFA pode ser verificada e servir de ponto de partida para a melhoria do entendimento do processo pela utilização do programa GAMS.

A associação do DFA com programas de otimização permite incluir as características de custo e seleção a priori dos equipamentos que farão parte da rede, como forma de auxiliar para que a otimização fique mais rápida.

A dificuldade encontrada nas indústrias, de uma forma geral, no que diz respeito à medição da vazão de processo e caracterização físico-química dos efluentes industriais representa a maior barreira para uma sistematização mais eficiente das técnicas de reúso. Esta situação tende a mudar progressivamente, em função das pressões exercidas pela sociedade.

A estratégia proposta neste trabalho obteve sucesso tanto para minimização do consumo de água e geração de efluentes, como na minimização do custo total.

Para fins de comparação com a metodologia proposta para o **ESTUDO DE CASO 1**, pode-se verificar a resposta apresentada pelo trabalho de Grossmann e Karuppiiah (2006), onde ao invés de fazer o reciclo regenerativo para o contaminante B, foi escolhida a opção de regenerar primeiramente 10 t.h⁻¹ da saída de R1. Os resultados são bastante próximos em termos da vazão regenerada: 77,05 t.h⁻¹, segundo Grossmann e Karuppiiah (2006) e 77,453 t.h⁻¹, aplicando-se a metodologia proposta neste trabalho.

Com os valores das vazões e concentrações do DFA, foi gerado o modelo de otimização do processo. O objetivo da implementação da

resposta proposta pelo DFA no software comercial de otimização permitiu investigar as vizinhanças da solução viável e averiguar se este é um ponto de mínima vazão a ser regenerada ou não.

A resposta apresentada pelo algoritmo SNOPT é a mesma relatada por Grossmann e Karuppiiah (2006) e provavelmente trata-se do ótimo global deste problema, em termos de mínima vazão.

O custo envolvido na implementação da solução proposta na configuração de mínima vazão é de U\$ 693.546,49. Este custo é 9,61% superior ao custo calculado utilizando-se o DFA (U\$ 632.705,02). Utilizando-se o software GAMS para a otimização de custo, chega-se a um valor de U\$ 596.183,53, para uma vazão de regeneração de 79,51 t.h⁻¹, consumindo as mesmas 40 t.h⁻¹ da fonte de água primária.

O **ESTUDO DE CASO 2** é uma seqüência do estudo de caso 2. A necessidade de água regenerada para o sistema, aplicando o DFA, foi de 60,429 t.h⁻¹, com um custo do consumo de água primária e de instalação e operação das unidades regenerativas totalizando U\$ 461.468,70.

Na solução proposta por Grossmann e Karuppiiah (2006), a necessidade de água regenerada totalizou 65 t.h⁻¹, com um custo envolvido na captação de água primária e tratamento regenerativo totalizando U\$ 381.759,21, indicado como mínimo global no trabalho de Grossmann e Karuppiiah (2006).

Os valores obtidos pela aplicação do DFA são compatíveis com os apresentados por Grossmann e Karuppiiah (2006) e validaram a utilização do código computacional para fazer uma busca tanto em nível de menor custo como em nível de menor vazão a ser regenerada.

A configuração proposta apresentou exatamente o mesmo custo apresentado no trabalho de Grossmann e Karuppiiah (2006), ou seja: U\$ 381.759,21. Este resultado indica que existe mais de uma maneira de operar neste nível de custo e ressalta a importância dos valores iniciais sobre a trajetória de busca e convergência dos resultados computacionais.

O código computacional foi utilizado na seqüência para buscar o menor nível de vazão regenerada. Foi encontrada na busca uma configuração onde se tem um custo de U\$ 455.820,73 e uma vazão de água regenerada de 63,258 t.h⁻¹. Comparando-se com a solução proposta no nível de mínimo custo, têm-se uma elevação de custo de 19,4 % para uma redução de vazão regenerada de 2,7%.

No **ESTUDO DE CASO 3**, para a Rede sem Reúso, a vazão de água primária foi de 144,81 t.h⁻¹, o mesmo valor relatado por Faria *et al.* (2004). Para o processo de Máximo Reúso, Faria *et al.* (2004) e Koppol *et al.* (2003) relataram o valor de 119,33 t.h⁻¹, enquanto que neste

trabalho foi obtido o valor de $119,3 \text{ t.h}^{-1}$. O estudo da Regeneração *end of pipe* apresentado por Koppol *et al.* (2003) apresenta uma vazão de água primária mais tratamento de $319,439 \text{ t.h}^{-1}$ e pela aplicação da metodologia deste trabalho foi possível obter uma vazão de água primária mais tratamento de $294,63 \text{ t.h}^{-1}$. O estudo de Regeneração Diferenciada apresentou valores diferentes relatados por cada um dos autores. Faria *et al.* (2004) propuseram uma vazão de água primária mais tratamento de $161,149 \text{ t.h}^{-1}$, Koppol *et al.* (2003) propuseram uma vazão total de $184,089 \text{ t.h}^{-1}$ e neste trabalho é proposta uma vazão de $173,31 \text{ t.h}^{-1}$. Os diferentes valores em termos de vazão quando se fala na análise da rede com processos regenerativos pode ser entendida a partir das diferentes possibilidades de minimização do custo total da operação.

Na metodologia do DFA, o custo não é considerado na função objetivo, sendo este calculado após a distribuição das correntes dentro do processo.

A metodologia mostrou-se eficaz na otimização de redes de água, gerando inúmeras propostas para o reúso e regeneração das correntes aquosas, reduzindo o consumo de água primária e a necessidade de regeneração das correntes aquosas.

Ao aplicar o DFA, as correntes podem ser distribuídas de forma individualizada para os regeneradores, buscando-se um menor envio ao regenerador 3, que tem um custo mais elevado de tratamento, não garantindo, no entanto, a obtenção de uma rede economicamente ideal, como pode ser observado ao comparar estes resultados com os obtidos por Faria *et al.* (2004), que tem a minimização de custo como função objetivo. O custo encontrado por Faria *et al.* (2004) foi 9,3% inferior ao obtido com a aplicação da técnica do DFA.

Com relação ao processo de regeneração *end of pipe*, a vazão regenerada foi inferior à apresentada na literatura. Isto se deve a uma melhor distribuição e aproveitamento das correntes antes do envio para a regeneração, acarretando em uma redução de 5,44% no custo de regeneração.

Os resultados apresentados por Faria *et al.* (2004), sem considerar o mínimo custo, mostram que a totalidade de água que passa pelos regeneradores foi de $145,1 \text{ t.h}^{-1}$, enquanto que neste trabalho foi de $139,74 \text{ t.h}^{-1}$, resultando numa redução de água regenerada de 9%.

A minimização do consumo de água pode ser obtida a partir de diferentes configurações da rede, sendo que cada uma influencia diretamente no custo de operação da mesma. Desta forma a avaliação do cenário escolhido para a implementação da modificação de configuração da rede sempre deve estar apoiada em estudo técnico-financeiro que

permita obter a melhor relação custo-benefício para o processo.

A metodologia do Diagrama de Fonte de Água (DFA) mostrou-se uma ferramenta eficaz para análise das redes de água nas configurações de máximo reúso, regeneração *end of pipe* e regeneração diferenciada.

Os resultados obtidos pelo método DFA foram bastante satisfatórios e semelhantes a outros métodos mais complexos apresentados na literatura. A redução do consumo de água, utilizando o máximo reúso, em comparação com a rede sem reúso, foi de 17,61%.

Quando a rede sem reúso é comparada com a rede proposta utilizando a regeneração diferenciada, foi obtida uma redução de 76,81% na necessidade de captação de água da fonte.

A regeneração diferenciada foi a rota mais atrativa, em relação à regeneração *end of pipe*, considerando o reúso de água com processos regenerativos, ou seja, dentre todas as alternativas estudadas, foi a que apresentou tanto a menor captação de água primária quanto a que representou o menor custo de regeneração.

É necessário definir para cada caso a ser otimizado qual é o parâmetro mais importante para ser minimizado (vazão ou custo). Para cada parâmetro selecionado, ter-se-á uma rede de água diferente.

A metodologia dos Diagramas de Fontes de Água foi adaptada com sucesso para a aplicação em processos químicos com processos regenerativos multicontaminantes e possibilitou economias substanciais em termos de vazão de água a ser captada ou regenerada. Com relação à redução de custos, uma boa estratégia mostrou-se a utilização da solução prévia do DFA para impulsionar a busca pelo ponto de mínimo custo pela implementação do modelo de processo no GAMS.

Existe uma limitação prática com relação à aplicação da metodologia no que tange a processos com um número grande de contaminantes em cálculos manuais. No estudo de caso 3 foi modelado um sistema com 4 contaminantes, seis operações e três regeneradores. As equações de balanço são rigorosas, mas os cálculos manuais acumularam resíduos em função dos arredondamentos feitos e em algumas correntes as restrições foram levemente relaxadas para permitir dar sequência ao cálculo.

Como sugestão para os trabalhos futuros pode ser verificada a ampliação da metodologia proposta para tratar novas classes de problemas e a inserção de procedimentos que possibilitem um acompanhamento melhor dos custos para distribuição da rede, como tubulações e bombeamento.

Sugere-se ainda o estudo de outras funções objetivo que ponderem a importância dos parâmetros custos e vazão de água.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, V., SHENOY, U.V., Unified conceptual approach to targeting and design of water and hydrogen networks, **AIChE Journal**, v. 52 (3), p. 1071–1081, 2006.
- ALMUTLAQ, A.M., EL-HALWAGI, M.M., An algebraic targeting approach to resource conservation via material recycle/reuse. **International Journal of Environmental Pollution**, v. 29 (1/2/3), p. 4–18, 2007.
- ALMUTLAQ, A.M., KAZANTZI, V., EL-HALWAGI, M.M., An algebraic approach to targeting waste discharge and impure fresh usage via material recycle/reuse networks. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 7 (4), p. 294–305, 2005.
- ALVA-ARGAEZ, A., KOKOSSIS, A.C., SMITH, R., The design of water-using process in petroleum refining using a water pinch decomposition, **Chemical Engineering Journal**, v. 128, p. 33–46, 2007.
- ALVA-ARGAEZ, A., KOKOSSIS, A.C., SMITH, R., Wastewater minimisation of industrial systems using an integrated approach, **Computers and Chemical Engineering**, v. 22, p. S741–S744, 1998.
- ALY, S., ABEER, S., AWAD, M., A new systematic approach for water network design. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 7 (3), p. 154–161, 2005.
- BAGAJEWICZ, M., A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants, **Computers and Chemical Engineering**, v.24 (9-10), p. 2093–2113, 2000.
- BAGAJEWICZ, M., SAVELSKI, M., On the use of linear models for the design of water utilization systems in process plants with a single contaminant, **Transactions of the Institute of Chemical Engineers**, v. 79 Part A, p. 600–610, 2001.
- BAI, J., FENG, X., DENG, C., Graphically based optimization of single-contaminant regeneration reuse water systems, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85 (A8), p. 1178–1187, 2007.

BANDYOPADHYAY, S., Source composite curve for waste reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, p. 99–110, 2006.

BLAZEWICZ, J., MACHOWIAK, M., WERGLARZ, J., KOVALYOV, M.Y., TRYSTRAM, D., Schedule malleable tasks on parallel processors to minimize the makespan, **Annals of Operations Research**, v.129, p.65-80, 2004.

BROOKE, A., KENDRIK, D., MEERRAUS, A., **GAMS – Sistema Geral de Modelagem Algébrica**, 1 ed., Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1997, 279p.

CASTRO, P., MATOS, H., FERNANDES, M.C., NUNES, C.P., Improvements for Mass-exchange networks design, **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1649–1665, 1999.

CHEN, C.L., LEE, J.Y., A graphical technique for the design of water-using networks in batches processes, **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 3740-3754, 2008.

CHUNGSIRIPORN, J., PRASERTSAN, S., BUNYAKAN, C., Minimization of water consumption and process optimization of palm oil mills. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v.8, p.151–158, 2006.

DELGADO, B.E.P.C., **Síntese de sistemas de regeneração e tratamento final de efluentes**, 2008, 451f. - Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.

DHOLE, V.R., RAMCHANDANI, N., TAINSH, R.A., WASILEWSKI, M. Make your process water pay for itself, **Chemical Engineering**, v. 103, p. 100–103, 1996.

DONG, H.G., LIN, C.Y., CHANG, C.T., Simultaneous optimization approach for integrated water-allocation and heat-exchange networks, **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 3664-3678, 2008.

DOERR, W.W., ZINKUS, G.A., BYERS, W.D., Identify appropriate water reclamation technologies. **Chemical Engineering Progress**, p. 19-31, 1998.

DOYLE, S.J., SMITH, R., Targeting water reuse with multiple contaminants, **Trans IchemE**, v.75, part B, August 1997.

DUNN, R.F., BUSH, G.E., Process integration technology for CLEANER production, **Journal of Cleaner Production**, v. 9, p. 1–23, 2001.

EDGAR, T.F., HIMMELBLAU, D.M., **Optimization of chemical processes**, 1 ed., Editora McGraw-Hill, New York, 1989, 652p.

EL-HALWAGI, M.M., EL-HALWAGI, A.M., MANOUSIOUTHAKIS, V., Optimal design of dephenolization networks for petroleum-refinery wastes. **Transactions of the Institute of Chemical Engineers**, v. 70 Part B, p. 131–139, 1992.

EL-HALWAGI, M.M., GABRIEL, F., HARELL, D., Rigorous graphical targeting for resource conservation via material recycle/reuse networks. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 4319–4328, 2003.

FARIA, D.C., **Reúso das correntes de efluentes aquosos em refinarias de petróleo**, 2004, 246f. - Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

FARIA, D.C., GUELLI U. DE SOUZA, S.M.A., ULSON DE SOUZA, A.A., Optimization of water networks in industrial processes, **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 857-862, 2009.

FARIA, D.C., GUELLI U. DE SOUZA, S.M.A., ULSON DE SOUZA, A.A., **Otimização de redes de água em refinarias de petróleo**, Anais Rio Oil & Gás Expo and Conference, Rio de Janeiro-RJ, 2004.

FENG, X., WANG, N., CHEN, E. Water system integration in a catalyst plant. **Transactions of the Institute of Chemical Engineers**, v. 84 (A8), Part A, p. 645–651, 2006.

FLOUDAS, C.A., Global optimization in design and control of chemical process systems, **Journal of Process Control**, v.10 (2), p.125-134, 2000.

FOO, D.C.Y., Flowrate targeting for threshold problems and plant-wide integration for water network synthesis, **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 253-274, 2008.

FOO, D.C.Y., MANAN, Z.A., TAN, Y.L. Synthesis of maximum water recovery network for batch process systems. **Journal of Cleaner Production**, v.13 (15), p. 1381–1394, 2005.

GABRIEL, F.B., EL-HALWAGI, M.M., Simultaneous synthesis of waste interception and material reuse networks: problem reformulation for global optimization, **Environmental Progress**, v. 24 (2), p. 171–180, 2005.

GALAN, B., GROSSMANN, I.E., Optimal design of distributed wastewater treatment networks, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.37 (10), p.4036-4048, 1998.

GOLDBARG, M.C., LUNA, H.P.L., **Otimização combinatória e programação linear**, 1 ed., Editora Campus, Rio de Janeiro, 2000, 649p.

GOMES, J.F., **Procedimento para Minimização de Efluentes Aquosos**. Rio de Janeiro, 2002. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ.

GOMES, J.F., QUEIROZ, E.M., PESSOA, L.F.P., Design procedure for water/wastewater minimization: single contaminant, **Journal of Cleaner Production**, v.15, p. 474-485, 2007.

GREENBERG, H.J., Analysing the pooling problem, **Journal on Computing**, v.7, p. 205-217, 1995.

GUELLI U. DE SOUZA, S.M.A., MELO, A.R., ULSO DE SOUZA. A.A., Re-utilization conditions of wastewaters from textiles industries, **Resources Conservation and Recycling**, v.49, p. 1-13, 2006.

HALLALE, N., A new graphical targeting method for water minimisation. **Advances in Environmental Research**, v. 6 (3), p. 377–390, 2002.

HAMAD, A., AIDAN, A., DOUBONI, M. Cost-effective wastewater

treatment and recycling in mini-plants using mass integration, **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 4, p. 246–256, 2003.

HUANG, C.H., CHANG, C.T., LING, H.C., CHANG, C.C., A mathematical programming model for water usage and treatment network design, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.38 (7), p.2666-2679, 1999.

JEZOWSKI, J., BOCHENEK, R., POPLEWSKI, G., On application of stochastic optimization techniques to designing heat exchanger and water networks, **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 1160-1174, 2007.

JODICKE, G., FISHER, U., HUNGERBUHLER, K., Wastewater reuse: a new approach to screen for designs with minimal total cost. **Computers and Chemical Engineering**, v. 2, p. 67–75, 2001.

JOKSIMOVIC, D., SAVIC, D.A., WALTERS, G.A., BIXIO, D., KATSOUFIDOU, K., YIANTSIOS, S.G., Development and validation of system design principles for water reuse systems, **Desalination**, v. 218, p. 142-153, 2008.

KARUPPIAH, R., GROSSMANN, I.E., Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical processes, **Computers and Chemical Engineering**, v.30 (4), p.650-673, 2006.

KARUPPIAH, R., GROSSMANN, I.E., Global optimization of multiscenario mixed integer nonlinear programming models arising in the synthesis of integrated water networks under uncertainty, **Computers and Chemical Engineering**, v. 32, p. 145–160, 2008.

KIM, J.K., SMITH, R., Automated design of discontinuous water systems. **Transactions of the Institute of Chemical Engineers**, v. 82 Part B (B3), p. 238–248, 2004.

KOPPOL, A. P. R., BAGAJEWICZ, M. J., DERICKS, B. J., SAVELSKI, M. J., On zero water discharge solutions in process industry. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 151-171, 2003.

KOPPOL, A.P.R., BAGAJEWICZ, M.J., Financial risk management in

the design of water utilization systems in process plants, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 5249–5255, 2003.

KRAVANJA, Z., GROSSMANN, I.E., Multilevel-hierarchical MINLP synthesis of process flowsheets, **Computers and Chemical Engineering**, v.21, s.1, p.S421-S426, 1997.

KROTSCHECK, C., NARADODOSLAWSKY, M., The Suitable Process Index – a new dimension in ecological evaluation. **Ecological Engineering**, v. 6, p. 241-258, 1996.

KUO, W.-C.J., SMITH, R., Designing for the interactions between water-use and effluent treatment. **Transactions of the Institute of Chemical Engineers**, v. 76 Part A, p. 287–301, 1998.

KU-PINEDA, V., TAN, R.R., Environmental performance optimization using process water integration and Sustainable Process Index, **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 1586-1592, 2006.

LAND, A.H., DOIG, A.G., An Automatic Method for Solving Discrete Programming Problems, **Econometrica**, v.28, p.497–520, 1960.

LAVRIC, V., IANCU, P., PLESU, V., Genetic algorithm optimisation of water consumption and wastewater network topology, **Journal of Cleaner Production**, v. 13 (15), p. 1395–1405, 2005.

LAVRIC, V., IANCU, P., PLESU, V., Regeneration of internal streams as an effective tool for wastewater network optimisation, **Computers and Chemical Engineering**, v. 33, p. 731-742, 2009.

LEE, S., GROSSMANN, I.E., Global optimization of nonlinear generalized disjunctive programming with bilinear equality constraints: Applications to process networks, **Computers and Chemical Engineering**, v.27 (11), p.1557-1575, 2003.

LEEWONGTANAWIT, B., KIM, J.K., Synthesis and optimization of heat-integrated multiple-contaminant water systems, **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 670-694, 2008.

LIU, Z.Y., ZHANG, J.Z., HU, L., WU, Z., Wastewater minimisation using a heuristic procedure, **International Journal of Chemical**

Reactor Engineering, v. 2 (A25), p. 1–10, 2004.

MAJOZI, T., Storage design for maximum wastewater reuse in multipurpose batch plants, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 5936–5943, 2006.

MANAN, Z.A., TAN, Y.L., FOO, D.C.Y., Targeting the minimum water flowrate using water cascade analysis technique, **AIChE Journal**, v. 50 (12), p. 3169–3183, 2004.

MARIANO-ROMERO, C.E., ALCOCER-YAMANAKA, V.H., MORALES, E.F., Multi-objective optimization of water-using systems, **European Journal of Operational Research**, v. 181, p. 1691–1707, 2007.

MOSAT, A., CAVIN, L., FISCHER, U., HUNGERBUHLER, K., Multiobjective optimization of multipurpose batch plants using superequipment class concept, **Computers and Chemical Engineering**, v. 32, p. 512–529, 2008.

NG, D.K.S., FOO, D.C.Y., Evolution of water network with improved source shift algorithm and water path analysis, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 8095–8104, 2006.

OLESEN, S.G., POLLEY, G.T., A simple methodology for the design of water networks handling single contaminants, **Transactions of the Institute of Chemical Engineers**, v. 75 Part A, p. 420–426, 1997.

OLIVER, P., RODRIGUEZ, R., UDAQUIOLA, S., Water use optimization in batch process industries. Part 1: design of the water network, **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 1275–1286, 2008.

PARTHASARATHY, G., KRISHNAGOPALAN, G., Systematic reallocation of aqueous resources using mass integration in a typical pulp mill, **Advances in Environmental Research**, v. 5, p. 61–79, 2001.

POLLEY, G.T., POLLEY, H.L. Design better water networks. **Chemical Engineering Progress**, v. 96 (2), p. 47–52, 2000.

PRAKASH, R., SHENOY, U.V., Targeting and design of water networks for fixed flowrate and fixed contaminant load operations.

Chemical Engineering Science, v. 60 (1), p. 255–268, 2005.

QUEIROZ, E.M., PESSOA, F.L.P., **Uma ferramenta para minimizar o consumo energético e o impacto ambiental**. (Fronteiras da Engenharia Química I), 2003.

RAMAN, R., GROSSMANN, I.E., Modelling and computational techniques for logic based integer programming, **Computers and Chemical Engineering**, v.18 (7), p.563-578, 1994.

RELVAS, S., MATOS, H.A., FERNANDES, M.C., CASTRO, P., NUNES, C.P., Aquomin: A software tool for mass-exchange networks targeting and design, **Computers and Chemical Engineering**, v. 32, p. 1085-1105, 2008.

RIVAS, A., IRIZAR, I., AYESA, E., Model-based optimization of water treatment plants design, **Environmental Modelling and Software**, v. 23, p. 435-450, 2008.

SAVELSKI, M., BAGAJEWICZ, M., On the necessary conditions of optimality of water utilization systems in process plants with multiple contaminants, **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 5349–5362, 2003.

SAVELSKI, M., BAGAJEWICZ, M., On the optimality conditions of water utilization systems in process plants with single contaminants, **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5035–5048, 2000.

SORIN, M., BEDARD, S., The global pinch point in water reuse networks, **Transactions of the Institute of Chemical Engineers**, v. 77 Part B, p. 305–308, 1999.

STATYUKHA, G., KVITKA, O., DZHYGYREY, I., JEZOWSKI, J., A simple sequential approach for designing industrial wastewater treatment networks, **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 215-224, 2008.

TAKAMA, N., KURIYAMA, T., SHIROKO, K., UMEDA, T., Optimal planning of water allocation in industry, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 13 (6), p. 478–483, 1980.

TAN, R.R., CRUZ, D.E., Synthesis of robust water reuse networks for single-component source/sink retrofit problems using symmetric fuzzy linear programming, **Computers and Chemical Engineering**, v. 28, p. 2547–2551, 2004.

TELES, J., CASTRO, P. M., NOVAIS, A.Q., LP-based solution strategies for the optimal design of industrial water networks with multiple contaminants, **Chemical Engineering Science**, v.63, p.376-394, 2008.

THEVENDIRARAJ S., KLEMES J., PAZ D., ASO G., CARDENAS G.J., Water and wastewater minimisation study of a citrus plant, **Resources, Conservation and Recycling**, v. 37, p. 250–277, 2003.

TSAI, M.J., CHANG, C.T., Water usage and treatment network design using genetic algorithms, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 4874–4888, 2001.

ULSON DE SOUZA, A.A., FORGIARINI, E., BRANDÃO H.L., XAVIER, M.F., PESSOA, F.L.P., GUELLI U. DE SOUZA, S.M.A., Application of Water Source Diagram (WSD) method for the reduction of water consumption in petroleum refineries, **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, p.149-154, 2009.

VAIDYANATHAN, R., WILKS, T., MANOUSIOUTHAKIS, V., WILSON, S., Cost-effective design of clean chemical processes by the application of mass integration tools, **Hydrocarbon Processing** v. 77 (4), p. 79–84, 1998.

WAN ALWI, S.R., MANAN, Z.A., SHARPS: a new cost-screening technique to attain cost-effective minimum water network, **AIChE Journal**, v. 52 (11), p. 3981–3988, 2006.

WANG, Y. P, SMITH, R. **Wastewater Minimisation**, Chemical Engineering Science, p. 981-1006, 1994.

WANG, Y.P., SMITH, R., Wastewater minimization with flowrate constraints. **Transactions of the Institute of Chemical Engineers**, v. 73, Part A, p. 889–904, 1995.

WENZEL, H., DUNN, R.F., GOTTRUP, L., KRINGELUM, J., Process

integration design methods for water conservation and wastewater reduction in industry. Part 3: experience of industrial application. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 4, p. 16–25, 2002.

YANG, Y.H., LOU, H.H., HUANG, Y.L., Synthesis of an optimal wastewater reuse network, **Waste Management** v. 20, p. 311–319, 2000.

ZHENG, X., FENG, X., SHEN, R., SEIDER, W., Design of optimal water-using networks with internal water mains, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 8413–8420, 2006.

ZHOU, Q., LOU, H.H., HUANG, Y.L., Design of a switchable water allocation network based on process dynamics, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 4866–4873, 2001.

ANEXOS

Anexo A – Exemplo de programação

SETS

C CONJUNTO COM O NUMERO TOTAL DE CORRENTES
 /FD1,M5W
 D1M1,D1M2,
 D2M2,D2M3,D2M4,D2M5,
 D3M1,D3M3,D3M4,D3M5,
 D4M1,D4M2,D4M4,D4M5,
 D5M1,D5M2,D5M3,D5M5
 M1P1,M2P2,M3T1,M4T2,
 P1D2,P2D3,
 T1D4,T2D5/;

SCALAR

RAT1 REMOÇÃO DE A EM T1 / 0.95 /
 RBT1 REMOÇÃO DE B EM T1 / 0 /
 RAT2 REMOÇÃO DE A EM T2 / 0 /
 RBT2 REMOÇÃO DE B EM T2 / 0.95 /
 AP1 VAZÃO MASSICA DO CONTAMINANTE A AO
 PROCESSO 1 /0.0010/
 CAAP1 CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE A AP1
 /1000000/
 CBAP1 CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE B AP1 /0/
 AP2 VAZÃO MASSICA DO CONTAMINANTE A AO
 PROCESSO 2 /0.0010/
 CAAP2 CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE A AP2
 /1000000/
 CBAP2 CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE B AP2 /0/
 BP1 VAZÃO MASSICA DO CONTAMINANTE B AO PROCESSO
 1 /0.0015/
 CABP1 CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE A BP1 /0/
 CBBP1 CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE B BP1
 /1000000/
 BP2 VAZÃO MASSICA DO CONTAMINANTE B AO PROCESSO
 2 /0.0010/
 CABP2 CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE A BP2 /0/
 CBBP2 CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE B BP2
 /1000000/
 ALFA EXPOENTE DE CUSTO /0.7/

FIA FATOR DE INVESTIMENTO ANUAL /0.1/
 H HORAS TRABALHADAS /8000/
 CAP CUSTO DA ÁGUA PRIMÁRIA /1/
 CIR1 COEFICIENTE DE INVESTIMENTO DE R1 /16800/
 CIR2 COEFICIENTE DE INVESTIMENTO DE R2 /12600/
 COR1 COEFICIENTE DE OPERAÇÃO DE R1 /1/
 COR2 COEFICIENTE DE OPERAÇÃO DE R2 /0.0067/

VARIABLE

X(C) CORRENTES DE PROCESSO

WA(C) FRACAO MASSICA DE CONTAMINANTE A NA CORRENTE

WB(C) FRACAO MASSICA DE CONTAMINANTE B NA CORRENTE

CONS CONSUMO DE AGUA A SER MINIMIZADO

CUSTO CUSTO DA ATIVIDADE

POSITIVE VARIABLE X,WA,WB;

* VALORES INICIAIS DO DFA

X.L('FD1')=40;

X.L('M5W')=40;

X.L('D1M1')=40;

X.L('D1M2')=40;

X.L('D2M2')=0;

X.L('D2M3')=0;

X.L('D2M4')=0;

X.L('D2M5')=0;

X.L('D3M1')=0;

X.L('D3M3')=6.232;

X.L('D3M4')=43.768;

X.L('D3M5')=0;

X.L('D4M1')=0;

X.L('D4M2')=0;

X.L('D4M4')=0;

X.L('D4M5')=33.684;

X.L('D5M1')=0;

X.L('D5M2')=10;

X.L('D5M3')=27.452;

X.L('D5M5')=6.316;

X.L('M1P1')=40;

X.L('M2P2')=50;

X.L('M3T1')=33.684;
 X.L('M4T2')=43.768;

CA.L('FD1')=0;
 CA.L('M5W')=10;
 CA.L('D1M1')=0;
 CA.L('D1M2')=0;
 CA.L('D2M2')=25;
 CA.L('D2M3')=0;
 CA.L('D2M4')=0;
 CA.L('D2M5')=0;
 CA.L('D3M1')=0;
 CA.L('D3M3')=50;
 CA.L('D3M4')=50;
 CA.L('D3M5')=0;
 CA.L('D4M1')=0;
 CA.L('D4M2')=0;
 CA.L('D4M4')=0;
 CA.L('D4M5')=2.5;
 CA.L('D5M1')=0;
 CA.L('D5M2')=50;
 CA.L('D5M3')=50;
 CA.L('D5M5')=50;
 CA.L('M1P1')=0;
 CA.L('M2P2')=30;
 CA.L('M3T1')=50;
 CA.L('M4T2')=50;

CB.L('FD1')=0;
 CB.L('M5W')=10;
 CB.L('D1M1')=0;
 CB.L('D1M2')=0;
 CB.L('D2M2')=37.5;
 CB.L('D2M3')=0;
 CB.L('D2M4')=0;
 CB.L('D2M5')=0;
 CB.L('D3M1')=0;
 CB.L('D3M3')=50.505;
 CB.L('D3M4')=50.505;
 CB.L('D3M5')=0;
 CB.L('D4M1')=0;

CB.L('D4M2')=0;
CB.L('D4M4')=0;
CB.L('D4M5')=11.402;
CB.L('D5M1')=0;
CB.L('D5M2')=2.525;
CB.L('D5M3')=2.525;
CB.L('D5M5')=2.525;
CB.L('M1P1')=0;
CB.L('M2P2')=30.505;
CB.L('M3T1')=11.402;
CB.L('M4T2')=50.505;

EQUATIONS

* EQUAÇÕES DOS BALANÇOS DE MASSA NOS DIVISORES
MISTURADORES E PROCESSOS

XD1

XD2

XD3

XD4

XD5

XM1

XM2

XM3

XM4

XM5

XP1

XP2

XT1

XT2

XG

CAD11

CAD12

CAD21

CAD22

CAD23

CAD24

CAD31

CAD32

CAD33

CAD34

CAD41
CAD42
CAD43
CAD44
CAD51
CAD52
CAD53
CAD54
CAM1
CAM2
CAM3
CAM4
CAM5
CAP1
CAP2
CAT1
CAT2

CBD11
CBD12
CBD21
CBD22
CBD23
CBD24
CBD31
CBD32
CBD33
CBD34
CBD41
CBD42
CBD43
CBD44
CBD51
CBD52
CBD53
CBD54
CBM1
CBM2
CBM3
CBM4
CBM5

CBP1
CBP2
CBT1
CBT2

* RESTRIÇÕES OPERACIONAIS

RXFD1
RCAFD1
RCBFD1

RXM1P1
RCAM1P1
RCBM1P1

RXM2P2
RCAM2P2
RCBM2P2

RXM5W
RCAM5W
RCBM5W

*FUNÇÃO OBJETIVO EM TERMOS DE CUSTO OU VAZÃO
REGENERADA

CUSTOT
CONSUMO;

*ATRIBUIÇÕES

XD1 ..X('FD1') =E= X('D1M1')+X('D1M2');
XD2 ..X('P1D2') =E=
X('D2M2')+X('D2M3')+X('D2M4')+X('D2M5');
XD3 ..X('P2D3') =E=
X('D3M1')+X('D3M3')+X('D3M4')+X('D3M5');
XD4 ..X('T1D4') =E=
X('D4M1')+X('D4M2')+X('D4M4')+X('D4M5');
XD5 ..X('T2D5') =E=
X('D5M1')+X('D5M2')+X('D5M3')+X('D5M5');

XM1 ..X('D1M1')+ X('D3M1')+X('D4M1')+ X('D5M1') =E=
X('M1P1');
XM2 ..X('D1M2')+ X('D2M2')+X('D4M2')+ X('D5M2') =E=

$X('M2P2');$
 XM3 $..X('D2M3')+X('D3M3')+X('D5M3') =E=$
 $X('M3T1');$
 XM4 $..X('D2M4')+X('D3M4')+X('D4M4') =E=$
 $X('M4T2');$
 XM5 $..X('D2M5')+X('D3M5')+X('D4M5')+X('D5M5') =E=$
 $X('M5W');$

XP1 $..X('M1P1')+AP1+BP1 =E= X('P1D2');$
 XP2 $..X('M2P2')+AP2+BP2 =E= X('P2D3');$

XT1 $..X('M3T1') =E= X('T1D4');$
 XT2 $..X('M4T2') =E= X('T2D5');$

XG $..X('FD1')+AP1+BP1+AP2+BP2=E=X('M5W');$

CAD11 $..CA('D1M2') =E= CA('D1M1');$
 CAD12 $..CA('D1M2') =E= CA('FD1');$

CAD21 $..CA('D2M5') =E= CA('D2M2');$
 CAD22 $..CA('D2M5') =E= CA('D2M3');$
 CAD23 $..CA('D2M5') =E= CA('D2M4');$
 CAD24 $..CA('D2M5') =E= CA('P1D2');$

CAD31 $..CA('D3M5') =E= CA('D3M1');$
 CAD32 $..CA('D3M5') =E= CA('D3M3');$
 CAD33 $..CA('D3M5') =E= CA('D3M4');$
 CAD34 $..CA('D3M5') =E= CA('P2D3');$

CAD41 $..CA('D4M5') =E= CA('D4M1');$
 CAD42 $..CA('D4M5') =E= CA('D4M2');$
 CAD43 $..CA('D4M5') =E= CA('D4M4');$
 CAD44 $..CA('D4M5') =E= CA('T1D4');$

CAD51 $..CA('D5M5') =E= CA('D5M1');$
 CAD52 $..CA('D5M5') =E= CA('D5M2');$
 CAD53 $..CA('D5M5') =E= CA('D5M3');$
 CAD54 $..CA('D5M5') =E= CA('T2D5');$

CAM1 $..X('D1M1')*CA('D1M1')+X('D3M1')*CA('D3M1')+X('D4M1')*CA('D4M1')+X('D5M1')*CA('D5M1')$

$X('D5M1')*CA('D5M1') =E= X('M1P1')*CA('M1P1');$
 CAM2 $..X('D1M2')*CA('D1M2')+X('D2M2')*CA('D2M2')+X('D4M2')*CA('D4M2')+X('D5M2')*CA('D5M2') =E= X('M2P2')*CA('M2P2');$
 CAM3 $..X('D2M3')*CA('D2M3')+X('D3M3')*CA('D3M3')+X('D5M3')*CA('D5M3') =E= X('M3T1')*CA('M3T1');$
 CAM4 $..X('D2M4')*CA('D2M4')+X('D3M4')*CA('D3M4')+X('D4M4')*CA('D4M4') =E= X('M4T2')*CA('M4T2');$
 CAM5 $..X('D2M5')*CA('D2M5')+X('D3M5')*CA('D3M5')+X('D4M5')*CA('D4M5')+X('D5M5')*CA('D5M5') =E= X('M5W')*CA('M5W');$

 CAP1 $..X('M1P1')*CA('M1P1')+AP1*CAAP1+BP1*CABP1 =E= X('P1D2')*CA('P1D2');$
 CAP2 $..X('M2P2')*CA('M2P2')+AP2*CAAP2+BP2*CABP2 =E= X('P2D3')*CA('P2D3');$

 CAT1 $..(1-RAT1)*CA('M3T1') =E= CA('T1D4');$
 CAT2 $..(1-RAT2)*CA('M4T2') =E= CA('T2D5');$

 CBD11 $..CB('D1M2') =E= CB('D1M1');$
 CBD12 $..CB('D1M2') =E= CB('FD1');$

 CBD21 $..CB('D2M5') =E= CB('D2M2');$
 CBD22 $..CB('D2M5') =E= CB('D2M3');$
 CBD23 $..CB('D2M5') =E= CB('D2M4');$
 CBD24 $..CB('D2M5') =E= CB('P1D2');$

 CBD31 $..CB('D3M5') =E= CB('D3M1');$
 CBD32 $..CB('D3M5') =E= CB('D3M3');$
 CBD33 $..CB('D3M5') =E= CB('D3M4');$
 CBD34 $..CB('D3M5') =E= CB('P2D3');$

 CBD41 $..CB('D4M5') =E= CB('D4M1');$
 CBD42 $..CB('D4M5') =E= CB('D4M2');$
 CBD43 $..CB('D4M5') =E= CB('D4M4');$
 CBD44 $..CB('D4M5') =E= CB('T1D4');$

 CBD51 $..CB('D5M5') =E= CB('D5M1');$

CBD52 ..CB('D5M5') =E= CB('D5M2');
 CBD53 ..CB('D5M5') =E= CB('D5M3');
 CBD54 ..CB('D5M5') =E= CB('T2D5');

 CBM1 ..X('D1M1')*CB('D1M1')+
 X('D3M1')*CB('D3M1')+X('D4M1')*CB('D4M1')+
 X('D5M1')*CB('D5M1') =E= X('M1P1')*CB('M1P1');
 CBM2 ..X('D1M2')*CB('D1M2')+
 X('D2M2')*CB('D2M2')+X('D4M2')*CB('D4M2')+
 X('D5M2')*CB('D5M2') =E= X('M2P2')*CB('M2P2');
 CBM3 ..X('D2M3')*CB('D2M3')+
 X('D3M3')*CB('D3M3')+X('D5M3')*CB('D5M3')
 =E= X('M3T1')*CB('M3T1');
 CBM4 ..X('D2M4')*CB('D2M4')+
 X('D3M4')*CB('D3M4')+X('D4M4')*CB('D4M4')
 =E= X('M4T2')*CB('M4T2');
 CBM5 ..X('D2M5')*CB('D2M5')+
 X('D3M5')*CB('D3M5')+X('D4M5')*CB('D4M5')+
 X('D5M5')*CB('D5M5') =E= X('M5W')*CB('M5W');

 CBP1 ..X('M1P1')*CB('M1P1')+AP1*CBAP1+BP1*CBBP1 =E=
 X('P1D2')*CB('P1D2');
 CBP2 ..X('M2P2')*CB('M2P2')+AP2*CBAP2+BP2*CBBP2 =E=
 X('P2D3')*CB('P2D3');

 CBT1 ..(1-RBT1)*CB('M3T1') =E= CB('T1D4');
 CBT2 ..(1-RBT2)*CB('M4T2') =E= CB('T2D5');

 RXFD1 ..X('FD1')=E=40;
 RCAFD1 ..CA('FD1')=E=0;
 RCBFD1 ..CB('FD1')=E=0;

 RXM1P1 ..X('M1P1')=E=40;
 RCAM1P1 ..CA('M1P1')=E=0;
 RCBM1P1 ..CB('M1P1')=E=0;

 RXM2P2 ..X('M2P2')=E=50;
 RCAM2P2 ..CA('M2P2')=L=50;
 RCBM2P2 ..CB('M2P2')=L=50;

 RXM5W ..X('M5W')=E=40.0045;

RCAM5W ..CA('M5W')=L=10;

RCBM5W ..CB('M5W')=L=10;

CUSTOT ..CUSTO=E=H*CAP*X('FD1')+
 FIA*CIR1*((X('M3T1'))**ALFA))+
 FIA*CIR2*((X('M4T2'))**ALFA))+
 H*COR1*(X('M3T1'))+
 H*COR2*(X('M4T2'));

CONSUMO ..CONS =E= X('M3T1')+X('M4T2');

*CÓDIGOS PARA EXECUÇÃO DO PROGRAMA DE
 OTIMIZAÇÃO GAMS - VERSÃO DE ESTUDANTE

MODEL BALANCO /ALL/;

SOLVE BALANCO USING NLP MINIMIZING CONS;

DISPLAY CONS.L, X.L, CA.L, CB.L, CUSTO.L;